



Suspensions de microgels thermosensibles à la transition vitreuse : Dynamique hétérogène, corrélation, fluctuation et réponse rotationelles d'aiguilles

Rémy Colin

► To cite this version:

Rémy Colin. Suspensions de microgels thermosensibles à la transition vitreuse : Dynamique hétérogène, corrélation, fluctuation et réponse rotationelles d'aiguilles. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2012. Français. NNT : PARVII 9545898 . tel-00751204

HAL Id: tel-00751204

<https://theses.hal.science/tel-00751204>

Submitted on 12 Nov 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris Diderot - Paris 7
École Doctorale Matière Condensée et Interfaces
Laboratoire Matière et Systèmes Complexe

Thèse de Doctorat
Discipline : Physique

**Suspensions de microgels
thermosensibles à la transition
vitreuse :
dynamique hétérogène, corrélations,
fluctuation et réponse rotationnelle d'aiguilles**

Rémy COLIN

Thèse dirigée par Bérengère ABOU

Soutenue le 16 Octobre 2012

Devant le jury composé de :

Mme	Bérengère ABOU	Directrice de thèse
Mme	Catherine BARENTIN	Rapporteur
M.	Olivier DAUCHOT	Membre
Mme	Véronique TRAPPE	Rapporteur
M.	Frédéric VAN WIJLAND	Membre
M.	Eric R. WEEKS	Membre

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse, Bérengère Abou. Elle m'a permis de travailler sur un sujet passionnant, en offrant des conditions de travail à la fois détendues et intellectuellement stimulantes. Je la remercie de l'indépendance qu'elle a su m'accorder, ainsi que de sa disponibilité quand j'en avais besoin. Sa grande exigence de clarté m'a, je pense, beaucoup fait progresser. J'ai également apprécié ses grandes qualités humaines, de convivialité et de sympathie.

Je souhaiterais remercier chaleureusement Véronique Trappe et Catherine Barentin d'avoir accepté d'être rapportrices de mon manuscrit de thèse, ainsi que Olivier Dauchot, Frédéric van Wijland et Eric Weeks d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je souhaiterai également remercier nos collaborateurs de Rhodia, notamment Ahmed Alsayed, pour tout le travail de synthèse de suspensions et toutes les réponses qu'il a apporté à mes questions sur le NIPA. Je remercie également Jean Christophe Castaing, Larry Hough et Rajesh Goyal, qui avec Bérengère ont pris le temps de développer la collaboration transatlantique dont j'ai pu bénéficier durant cette thèse.

J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec Jean-François Berret, et son équipe, Minhao Yan, Loudjy Chevy et Malak Safi notamment. L'enthousiasme dont Jean-François sait faire preuve et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues ont été un plaisir. Je remercie Minhao, qui a synthétisé les aiguilles magnétiques utilisées dans cette thèse, Malak qui a contribué à les caractériser et Loudjy avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à collaborer depuis le début de nos deux thèses.

J'adresse tous mes remerciements à Cyprien Gay, pour les nombreuses et très enrichissantes discussions que nous avons eues, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Il a contribué par ses conseils et brillantes idées à faire de cette thèse ce qu'elle est.

Je remercie Olivia du Rouvre, Anke Lindner et Nawal Quenouz avec lesquelles nous avons discuté de filaments et François Molino avec lequel nous avons causé suivi de particules. Je remercie Frédéric van Wijland, Estelle Pitard et Vivien Lecomte pour m'avoir introduit aux transitions de phases dynamiques.

Je remercie toute l'équipe des BIATOSS notamment Arnaud Grados, qui a passé un temps fou sur le dispositif de mesures actives, Laurent Rea, Alexandre Lantheaume, Jacques Servais, qui ont usiné une bonne partie des dispositifs expérimentaux, Matthieu Receveur, pour les caméras et Marie-Alice Guedeau-Boudeville (Booboo), qui m'a appris à soigner mes suspensions quand elles attrapaient des bactéries.

Je remercie Adriann Daerr qui a bien voulu me prêter sa caméra CCD. Je remercie également tous les gens à qui j'ai emprunté du matériel ou des fluides complexes, notamment Sandra Lerouge, Patrice Flaud et Alain Ponton.

J'ai bénéficié pendant ma thèse de l'ambiance agréable du laboratoire MSC, dont je remercie tous les membres. Plus spécialement, j'aimerais remercier les thésards avec lesquelles j'ai passé ces trois années, et qui ont contribué à en faire un bon moment, Anne Florence, Loudjy, Camille, Hugo, Luc, Jean-Baptiste, Gerhald, et tous les autres.

Un merci également aux copains de resto, Emmanuel, Bruno, Matthias...

Merci enfin à ma famille, mes parents, pour leur soutien et leur affection, malgré toutes les difficultés, mes frères Davy et François, ainsi que mes grand-mères, oncles, tantes, cousin et cousines.

Enfin, je remercie tout ceux que j'ai oublié de remercier.

Table des matières

Résumé	9
1 Introduction	11
1.1 Transition vitreuse	11
1.1.1 Phénoménologie	11
1.1.2 Hétérogénéités de la dynamique	16
1.1.3 Théories disponibles	20
1.1.4 Relations de fluctuation dissipation dans les verres	23
1.2 Microrhéologie	24
1.2.1 Mouvement Brownien, Équations de Langevin	25
1.2.2 Relation de fluctuation dissipation	26
1.2.3 Fluides continus, rhéologie et microrhéologie	29
1.3 Plan de la thèse	36
2 Suspensions colloïdales thermosensibles	39
2.1 Les suspensions colloïdales, bons verres modèles	39
2.1.1 Propriétés des colloïdes	39
2.1.2 Comportement statique et dynamique des suspensions colloïdales, l'exemple de sphères dures	41
2.2 Une suspension colloïdale thermosensible	44
2.2.1 Microgel chimique thermosensible de pNIPAm	44
2.2.2 Structure des particules de pNIPAm	47
2.2.3 Interaction entre particules de pNIPAm	47
2.3 Propriétés de suspensions de sphères molles répulsives	49
2.3.1 Diagramme de phase, liquide, cristal et verre	49
2.3.2 Effets connus de la mollesse	50
2.3.3 Effet de la polydispersité	50
2.3.4 Quelques résultats concernant la transition vitreuse des sphères molles	51
2.4 Mesure du diamètre	53
2.4.1 Principe de la diffusion dynamique de la lumière	54
2.4.2 Protocole de mesure	58
2.4.3 Mesures des diamètres des microgels	60
2.4.4 Résumé	63
2.5 Conclusion	64

3	Dispositifs expérimentaux	65
3.1	Le dispositif de vidéomicroscopie	65
3.1.1	Préparation des échantillons	65
3.1.2	Microscopie	66
3.1.3	Caméra	69
3.2	Des électroaimants pour appliquer les champs magnétiques	70
3.2.1	Contexte	70
3.2.2	Le dispositif de forçage magnétique	70
3.2.3	Propriétés de la partie alternative du champ magnétique	72
3.2.4	Propriétés de la partie continue du champ magnétique	74
3.2.5	Résumé	75
3.3	Conclusion	76
4	Mesures de dynamique par suivi de particule par vidéo-microscopie	77
4.1	Algorithmes de suivi de particule, définition	77
4.1.1	Quelques algorithmes disponibles	77
4.1.2	Algorithme de détection de particule utilisant la circularité des profil d'intensité	80
4.2	L'algorithme de suivi de particule, tests	83
4.2.1	Films simulés	83
4.2.2	Films expérimentaux	89
4.3	Conclusion	91
5	Dynamique spatialement hétérogène dans une suspension de sphères très molles avant et après la transition	93
5.1	Dynamique de vieillissement dans le verre	94
5.2	Hétérogénéités Spatiales de la Dynamique	99
5.2.1	Une distribution d'environnements locaux de dynamique gaussienne derrière les probabilités de déplacements non gaussiennes	99
5.2.2	Distribution de mobilités locales	105
5.2.3	Variance des distributions de déplacement quadratique moyen	111
5.3	Discussion	115
5.4	Conclusion	117
5.5	Complément : Distribution cumulative des déplacements	119
5.6	Complément : Propriétés des distributions de déplacement quadratique moyen	122
5.6.1	Contexte	122
5.6.2	Approche théorique	123
5.6.3	Mesures de distributions de MSD dans un fluide homogène	125
5.6.4	Résumé	129
6	Dynamique hétérogène dans une suspension de sphères molles refroidie quasi-statiquement	131
6.1	Refroidissement quasi-statique d'un mélange binaire de sphères molles	131
6.2	Déplacement quadratique moyen	133
6.3	Croissance des temps de relaxation	133
6.4	Distribution des déplacements	135

6.5	Distribution individuelle des déplacements, hétérogénéités de la dynamique . . .	137
6.6	Conclusion	140
7	Corrélations spatiales de la dynamique dans une suspension de sphères molles refroidie quasi-statiquement	143
7.1	Corrélation d'images	144
7.1.1	Corrélation résolue en temps	145
7.1.2	Corrélation moyenne	145
7.1.3	Variance temporelle des corrélations, Susceptibilité	148
7.1.4	Mesure des corrélations spatiales de la dynamique	151
7.2	Croissance d'une longueur de corrélation dynamique	153
7.2.1	Détermination de l'échelle de temps de mesure	153
7.2.2	Corrélations spatiales de la dynamique croissante avec Φ	155
7.3	Discussion, conclusion, perspectives	156
7.4	Complément : Traitement des images	159
7.4.1	Traitement du glissement	159
7.4.2	Filtres	161
7.5	Complément : Détails calculatoires des relations entre $Q(t)$ et la dynamique des microgels	163
8	Mouvement brownien rotationnel en trois dimensions utilisant la vidéo-microscopie 2D	167
8.1	Théorie et algorithme de suivi	168
8.1.1	Théorie du mouvement brownien rotationnel	168
8.1.2	Théorie du mouvement translationnel d'aiguille dans un fluide visqueux	171
8.1.3	Algorithme de suivi	172
8.2	Les sondes, le dispositif expérimental passif	174
8.3	Mesure du mouvement brownien rotationnel dans un fluide visqueux	176
8.3.1	Mouvement brownien rotationnel	176
8.3.2	Erreurs de détection	177
8.3.3	Mesure <i>in situ</i> de la distribution de diamètre des aiguilles	178
8.3.4	Mouvement brownien translationnel	180
8.4	Fluide viscoélastique	182
8.5	Conclusion	186
8.6	Complément : Equivalence entre équation de Langevin rotationnelle et équation de Schmoulovski	187
9	Mesures actives rotationnelles, relation fluctuation dissipation rotationnelle	191
9.1	Relation de fluctuation dissipation rotationnelle, théorie	192
9.1.1	Relation de fluctuation dissipation	192
9.1.2	Théorie de la mesure de la partie fluctuation	193
9.2	Forçage de l'orientation d'aiguilles superparamagnétiques grâce à des électroaimants	195
9.2.1	Des aiguilles superparamagnétiques	195
9.2.2	Comment mesurer la partie dissipation ?	196
9.2.3	Protocole complet de mesure	198
9.3	Vers les relations de fluctuation dissipation dans les verres	200

9.3.1	Mesures de fluctuations et réponses dans un fluide purement visqueux . .	200
9.3.2	Etats vitreux	205
9.4	Conclusion et Perspectives	208
Conclusion		209

Résumé

Les verres sont des matériaux surabondants dans la nature et dans la société humaine. Depuis le verre de silicate transparent des vitres jusqu’aux basaltes des anciens volcans, du verre de saccharose qui permet à certains insectes de survivre dans des conditions de sécheresse extrême, à l’eau vitrifiée des comètes, des crèmes cosmétiques, à la gouache en tube, aux plastiques, et même jusqu’à l’assemblée de citadins compressée dans le métro à l’heure de pointe, l’état vitreux emplit le monde. Cet état de la matière, désordonné, lent, solide et hors équilibre, naît de la compression, l’augmentation de l’encombrement ou la diminution de la température d’un système au départ fluide, dont la dynamique est ainsi ralentie fortement et qui est conduit hors de l’équilibre, lors d’une transition qui a lieu sans changement évident de structure. Un des phénomènes les plus intrigants accompagnant la transition vitreuse est le développement d’hétérogénéités spatiales et temporelles de la dynamique à l’approche de la transition. Une compréhension fondamentale de cette transition reste toujours hors de portée malgré de nombreux efforts de la communauté scientifique.

Les suspensions colloïdales présentent une transition vitreuse quand la fraction volumique en particules colloïdales croît. Elles forment de bons systèmes modèles pour l’étude de la transition vitreuse car leurs constituants élémentaires sont observables au microscope, et les temps caractéristiques du mouvement des particules, de l’ordre de la seconde ou plus, sont facilement accessibles expérimentalement. Parmi les colloïdes, les microgels sont des particules formées d’un gel chimique, un polymère réticulé gonflé par un solvant. Ces particules sont déformables et peuvent s’interpénétrer, on parle de sphères molles. Certaines suspensions de microgels sont thermosensibles : on peut contrôler la fraction volumique de la suspension en ajustant sa température. Cela fournit un moyen élégant d’explorer le diagramme de phase, dans un même échantillon, afin d’étudier la transition vitreuse de ces suspensions colloïdales de sphères molles.

Dans cette thèse, nous étudions dans un premier temps l’évolution de la dynamique hétérogène, spatialement, de particules dans des suspensions de microgels thermosensibles, de deux déformabilités différentes, quand la fraction volumique augmente. Dans un second temps, nous développons une méthode de mesure du mouvement brownien rotationnel d’aiguilles en trois dimensions, que nous appliquons à la mesure de la rhéologie de matériaux puis à la comparaison entre fluctuations et fonction de réponse dans une suspension vitreuse.

Dans un premier temps, nous avons sondé la dynamique locale d’une suspension de microgels très mous à l’approche de la transition vitreuse puis, après une trempe, dans des verres vieillissants, en suivant la dynamique de sondes micrométriques (chapitre 5). Nous avons mis en évidence la croissance d’une hétérogénéité purement spatiale de la dynamique. Il existe dans la suspension une distribution spatiale d’environnements dynamiques locaux, homogènes sur les temps d’observation relativement courts que nous considérons, dont la dynamique diffère significativement de l’un à l’autre, que nous caractérisons. Une étude similaire est menée avant

la transition dans une suspension dont les constituants sont moins déformables (chapitre 6), conduisant à une image relativement proche.

Nous avons ensuite cherché à mesurer l'extension spatiale de ces environnements homogènes en mesurant les corrélations spatiales de la dynamique, quantifiée non plus grâce à des sondes mais par la mesure des corrélations entre images successives d'une suspension de microgels imageables, ce qui permet de résoudre spatialement la dynamique (chapitre 7). Nos résultats montrent que la dynamique est de plus en plus corrélée spatialement à l'approche de la transition vitreuse.

Dans une seconde partie, nous avons développé une méthode qui permet de mesurer le mouvement brownien rotationnel d'aiguilles micrométriques en trois dimensions avec la microscopie bidimensionnelle. Au chapitre 8, cette méthode est testée dans des fluides visqueux puis visco-élastique, dont on sonde la rhéologie. Enfin, les mesures de mouvement brownien rotationnel combinées à des mesures de réponses en orientation des aiguilles superparamagnétiques à un forçage magnétique permettent de sonder dans les suspensions de microgels vitreuses, de façon préliminaire, d'éventuelles déviations aux relations de fluctuation dissipation, qui relient fluctuations et réponses dans un système à l'équilibre (chapitre 9).

Chapitre 1

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous introduisons les deux phénomènes qui sont étudiés dans cette thèse.

Dans un premier temps, nous présentons la transition vitreuse, qui se définit comme le fort ralentissement de la dynamique d'un matériau d'abord fluide, accompagné du développement d'une élasticité, le tout sans changement de structure, quand sa température par exemple est diminuée brutalement. Ce phénomène a lieu dans un grand nombre de systèmes. Nous décrivons sa phénoménologie de base. Certaines de ces caractéristiques, notamment le développement d'hétérogénéités dans la dynamique du système à l'approche de la transition ainsi que les déviations aux relations de fluctuation dissipation après la transition vitreuse, sont présentées plus en détail. Enfin nous présentons quelques considérations théoriques pertinentes pour cette thèse autour de la transition vitreuse.

Dans un second temps, nous présentons le mouvement brownien de particules micrométriques et comment celui-ci peut être utilisé pour sonder la rhéologie des matériaux, qui est l'étude de la façon dont ils s'écoulent, sous l'application de contraintes, ainsi que pour mesurer les écarts aux fameuses relations de fluctuation dissipation.

1.1 Transition vitreuse

Nous introduisons ici la phénoménologie des systèmes vitreux et de la transition vitreuse qui mène à leur formation. Nous présentons dans un premier temps le comportement des propriétés moyennes du matériau (quantités thermodynamiques, viscosité, temps de relaxation) à l'approche de et après la vitrification. Nous présentons ensuite le comportement des fluctuations de la dynamique du système, qui deviennent anormalement grandes quand la transition vitreuse est approchée. Nous introduisons enfin brièvement la théorie de couplage des modes (MCT), la théorie de transition aléatoire du premier ordre (RFOT) et les théories de séparation de phase dynamique, qui, parmi les nombreuses théories concourant à la compréhension de la transition vitreuse, seront utiles dans la lecture de ce manuscrit.

1.1.1 Phénoménologie

Quand on refroidit lentement un liquide moléculaire, qui à haute température est un système désordonné et visqueux, en dessous d'une certaine température de solidification T_m , celui-ci subit une transition de phase qui conduit à la formation d'un cristal, qui est un solide élastique

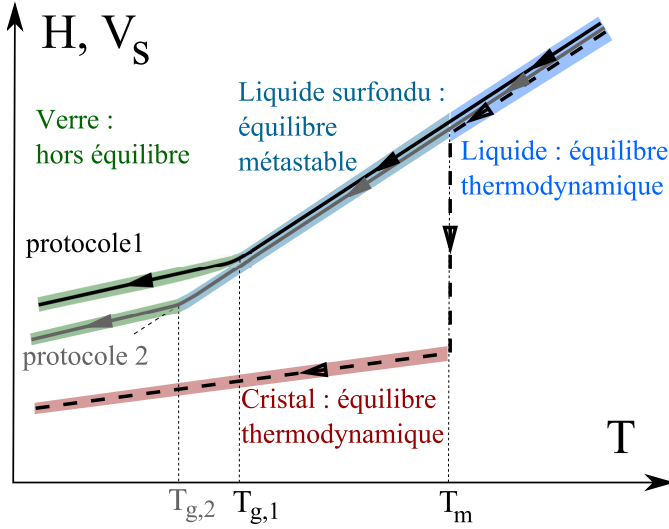


FIGURE 1.1 – Schéma de l'évolution de quantités thermodynamiques du premier ordre d'un liquide, comme le volume spécifique ou l'enthalpie, quand la température diminue. Un refroidissement lent conduit au cristal, solide ordonné à l'équilibre. Un refroidissement rapide conduit à un liquide surfondu, état métastable stationnaire, puis à un verre, état hors équilibre vieillissant. La température de transition vitreuse dépend du protocole de trempe.

ordonné. Cette transition de phase est dite du premier ordre car les propriétés thermodynamiques du liquide, dérivées premières de l'enthalpie libre, comme son volume spécifique V_s ou son enthalpie H sont discontinues en T_m . En dessous de T_m , le cristal est l'état le plus stable thermodynamiquement (son énergie ou plus précisément son enthalpie libre est la plus basse possible pour le système). La figure 1.1 présente ce scénario d'évolution en pointillé.

Si l'on refroidit ce même liquide moléculaire très rapidement (on le trempe), en dessous de la température de solidification, on ne forme pas le cristal, mais on reste dans un état tout d'abord métastable, donc stationnaire, mais toujours désordonné et liquide, que l'on appelle liquide surfondu. Les propriétés de V_s ou H évoluent alors continument en T_m , leur dérivées par rapport à T étant constante en T_m . La figure 1.1 illustre ce chemin d'évolution dynamique possible en trait plein.

Si l'on continue à diminuer à une vitesse constante la température du système, la viscosité du liquide augmente fortement, sur plusieurs ordres de grandeurs, sans qu'il n'y ait de changement significatif de la structure du matériau [Angell, 1995]. Ceci est illustré en figure 1.2, qui montre la courbe dite d'Angell, traçant la viscosité de différents liquides moléculaires en fonction de l'inverse de la température. L'évolution en fonction de la température inverse peut être exponentielle, $\eta \sim \exp(K/T)$, on parle de liquides forts, où être plus ou moins super-exponentielle, $\eta \sim \exp(K/(T - T_0))$, où T_0 est une température à laquelle la viscosité semble diverger, on parle de liquides fragiles. On appelle temps de relaxation structurale, le temps nécessaire pour qu'un atome « change de place » dans la structure du matériau. Ce temps de relaxation est proportionnel à la viscosité sous faible contrainte du matériau, tracée en figure 1.2¹. Le diagramme d'Angell nous indique donc que le temps de relaxation structural des liquides surfondus croît brutalement à l'approche de la transition vitreuse. Les liquides surfondus sont solides sur des

1. En effet, si une faible contrainte est appliquée au matériau, pour des temps inférieurs au temps de relaxation structural la structure du matériau ne peut pas changer et le matériau répond en se déformant légèrement autour de cette structure, c'est un comportement de solide. Au delà du temps de relaxation structural, la structure du matériau change, des réarrangements de particules ont lieu dans le système, le matériau va donc pouvoir couler, il se comporte comme un liquide. La vitesse à laquelle il coule est proportionnelle, à faible contrainte, à la contrainte appliquée (comportement visqueux), mais aussi au temps nécessaire pour que les particules se réarrangent, le temps de relaxation structurale. La viscosité à faible contrainte d'un matériau est donc proportionnelle à son temps de relaxation.

FIGURE 1.2 – Avant la transition. Viscosité en fonction de la température inverse, dans des liquides moléculaires surfondus avant la transition vitreuse. La viscosité augmente de 14 ordres de grandeur quand la température est diminuée d'un facteur 2. On qualifie les liquides de forts ou de fragiles en fonction de la façon dont la viscosité évolue en fonction de la température inverse. Figure extraite de Angell [Angell, 1995].

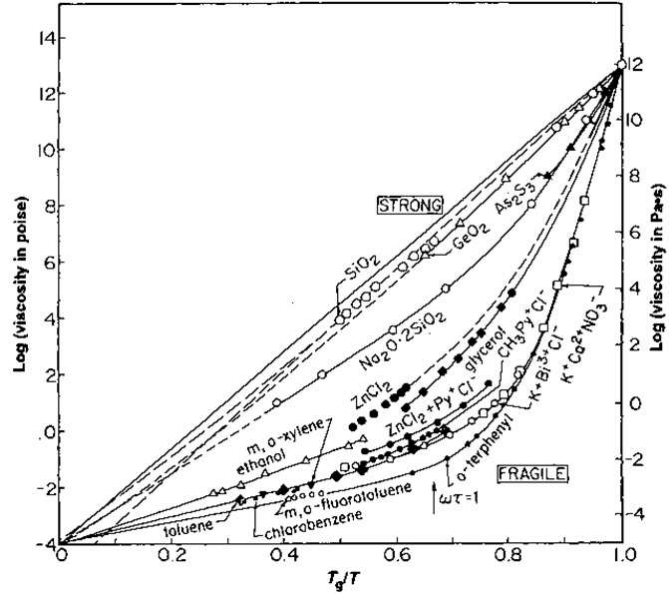
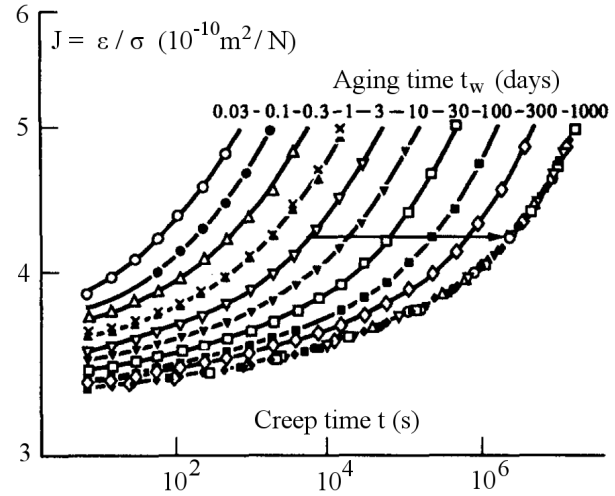


FIGURE 1.3 – Après la transition. Mesure de dynamique de vieillissement dans un verre polymérique (PVC) trempé en dessous de sa température de transition vitreuse. On mesure pour différents ages depuis la trempe la réponse en déformation $\epsilon(t)$ à l'application, à partir de l'âge t_w ($t = 0$), d'une petite contrainte constante σ . Le matériau se durcit pendant trois ans. Adapté de Struik [Struik, 1977].



échelles de temps plus faibles que leur temps de relaxation et liquides au-delà.

Au cours d'une trempe, au delà d'une certaine température, le temps de relaxation devient si grand que le système n'a plus le temps de se réorganiser pour s'adapter au changement de température, il est conduit dans un état hors de l'équilibre thermodynamique. Un changement du comportement en fonction de T des variables thermodynamiques, comme V_s ou H , a alors lieu sur une gamme de quelques degrés, dépendante du protocole de trempe. Les dérivées de H (capacité calorifique) ou V_s varient rapidement dans cette zone, on dit qu'elle font un saut (cf. figure 1.1). Le changement observé est assimilé à une transition, la transition vitreuse. La température autour de laquelle cette transition a lieu est la température de transition vitreuse expérimentale T_g . Cette température est assez mal définie car elle dépend notamment de l'événement précis que l'on choisit pour définir T_g (quelques choix populaires sont la température pour laquelle le maximum de la capacité calorifique est atteint, la viscosité atteint une valeur arbitraire, de l'ordre de 10^{12} Pa.s pour les verres moléculaires, etc.) et du protocole de trempe.

Le système en dessous de la température de transition vitreuse sera hors-équilibre. Cela induit une évolution non stationnaire du système, sur des temps très long car le temps de relaxation est très grand. Le verre évolue depuis l’instant où il a été formé. C’est ce qu’on appelle le phénomène de vieillissement [Hutchinson, 1995, Struik, 1977], qui est illustré en figure 1.3, où est montrée la dynamique de vieillissement d’une propriété mécanique d’un verre dont les constituants élémentaires sont des polymères de PolyVinylChloride, sur trois années, depuis une trempe de l’état liquide vers une température très inférieure à la température de transition vitreuse. La propriété mesurée est la complaisance d’une expérience de fluage où, appliquant une contrainte constante à partir d’un age donné, on mesure la déformation induite aux temps ultérieurs.

Comme le système vitreux est hors équilibre thermodynamique, il ne respecte pas *a priori* les principes de la physique statistique à l’équilibre. Un de ces principes a inspiré un grand nombre de travaux dans les système vitreux hors équilibre [Cugliandolo, 2011]. C’est le théorème de fluctuation dissipation, qui affirme que la réponse à une perturbation extérieure d’une quantité physique observable est proportionnelle via la température aux fluctuations à l’équilibre de cette observable, ce que l’on appelle une relation de fluctuation dissipation. Ces relations ne sont plus valides dans les états vitreux, et l’écart aux relations de fluctuation dissipation dans les verres a fait l’objet d’intenses recherches [Crisanti and Ritort, 2003, Cugliandolo, 2011, Leuzzi, 2009].

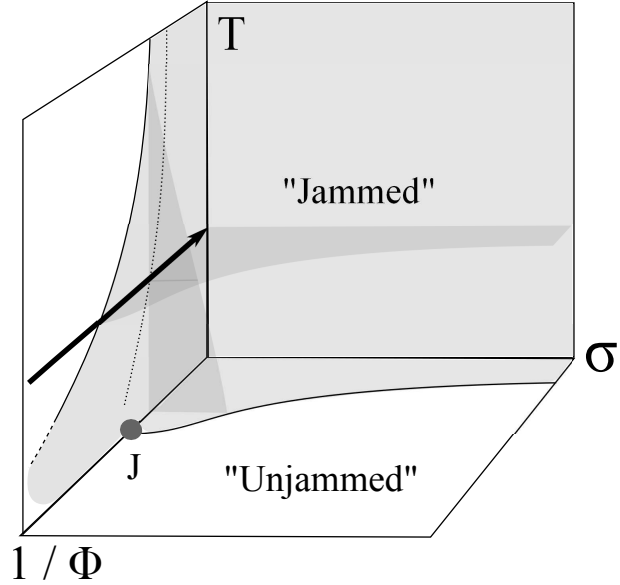
Notons enfin que la trempe en température n’est pas le seul moyen de former un verre. En comprimant de manière isotherme le liquide, une transition vitreuse est également observée, quand la pression augmente. Cette transition a lieu car la densité en particules augmente avec la pression. Il existe également plusieurs moyens de détruire un verre pour retourner dans l’état liquide. On peut réchauffer l’échantillon, diminuer la pression qui lui est appliquée, pour diminuer la densité en particules, mais également appliquer un fort cisaillement au système, pour le pousser dans un état coulant. Le verre est alors reformé quand le cisaillement s’arrête.

En résumé, la phénoménologie de la transition vitreuse est la suivante. Un système vitrifiant est un système thermodynamique désordonné, dont le temps de relaxation croît fortement ou diverge quand un paramètre de contrôle (comme T) varie rapidement, sans qu’il soit observé de changement évident dans sa structure. Cette explosion des temps de relaxation conduit à la formation d’un état hors de l’équilibre thermodynamique qui évolue lentement depuis le moment de sa formation, et qui ne satisfait plus aux théorèmes de la thermodynamique d’équilibre.

Les liquides moléculaires ne sont pas les seuls systèmes qui exhibent cette phénoménologie de la transition vitreuse. De nombreux autres systèmes présentent une telle transition. Ce phénomène est très largement répandu. Tous les liquides moléculaires en présentent une, de l’eau à la lave en passant par le glycérol et la silice. Il existe une transition vitreuse dans les liquides polymériques, dans les liquides métalliques, dans les systèmes magnétiques frustrés (verres de spins) quand la température diminue. Il existe une transition vitreuse dans les suspensions colloïdales, qui a lieu quand la fraction volumique en colloïde Φ augmente [Pusey and van Megen, 1986]. Il existe une transition vitreuse dans les assemblées de grains vibrés, quand la fraction volumique en grain augmente également [Keys et al., 2007]. Les granulaires *vibrés* et les suspensions colloïdales présentent une forte analogie, car ce sont tous deux des assemblées de « grains » subissant une agitation aléatoire.

Quand on éteint la vibration qui agit les grains du dernier exemple, on mime une situation de température nulle. Dans ce cas, le matériau granulaire exhibe à haute fraction volumique une transition structurale, la transition de blocage ou jamming [Liu and Nagel, 2010]. Celle-ci a lieu lorsque les grains, à une fraction Φ_J , constante ou faiblement variante [Chaudhuri et al., 2010], entrent en contact (ce qui signifie qu’ils s’interpénètrent, même si ce n’est que sur des échelles

FIGURE 1.4 – Schéma du diagramme de phase de la réponse mécanique d'un matériau amorphe vitrifiant comme un granulaire vibré, une suspension colloïdale, ou une assemblée d'atomes simulée, pour une échelle de temps d'observation donnée (inspiré de Liu et Nagel [Liu and Nagel, 2010]), en fonction de la température T , de la densité Φ et de la contrainte appliquée σ . Les zones grisées sont bloquées à l'échelle de temps d'observation, elles présentent une réponse élastique sous contrainte. Les zones blanches s'écoulent, elles sont liquides. La flèche indique le chemin suivi dans cette thèse pour étudier la transition vitreuse de suspensions colloïdales, en augmentant la fraction volumique à température absolue presque constante. La ligne en trait pointillé représente une position possible de la fraction volumique à partir de laquelle le temps de relaxation dans le système devient réellement infini (d'après Berthier et Witten [Berthier and Witten, 2009, Ikeda et al., 2012])



extrêmement faibles), dans un empilement désordonné. Elle se caractérise par l'émergence d'une rigidité du matériau (le système va résister à l'application d'une force de cisaillement), par un saut discontinu du nombre moyen de contacts entre particules Z à Φ_J (de $Z = 0$ à $Z = 6$ en trois dimensions), et par l'émergence d'une compressibilité bien définie (le système résiste à l'application d'une pression isotrope). Cette transition est marquée dans la structure du matériau, notamment dans la fonction de corrélation de paire $g(r)$, qui mesure la probabilité de trouver une particule à la distance r si il y a une particule en 0. Cette transition à température nulle partage des caractéristiques communes évidentes avec la transition vitreuse, qui a lieu à température finie, car toutes deux conduisent à la formation d'un solide amorphe. Il a été montré qu'elle laisse des traces dans le comportement structural des matériaux granulaires et des suspensions colloïdales à température finie [Zhang et al., 2009], pour des états qu'on qualifie de marginalement bloqués (essentiellement qui seraient bloqués si la température était nulle, mais qui peuvent se réarranger grâce à des mouvements coopératifs, voir section 1.1.2). Il a été proposé que la transition de jamming et la transition vitreuse soient deux phénomènes liés, soit pouvant être la cause l'un de l'autre, soit deux étapes dans un même phénomène, soit le même phénomène, ce qui est encore l'objet d'un intense débat au sein de la communauté scientifique [Jacquin et al., 2011, Liu and Nagel, 2010].

La figure 1.4 présente un schéma du diagramme de phase de jamming des matériaux granulaires et des suspensions colloïdales, qui sépare les états bloqués des états non bloqués. La forme précise du diagramme dépend de ce qu'on met dans le panier des états « jammed ». Ici nous avons choisi de réunir les états qui présente un module élastique sur une échelle de temps humainement accessible, qui recouvre à la fois des états bloqués où les particules sont au contact et des états vitreux pour lesquels les particules ne sont pas nécessairement au contact. On forme un état de

type bloqué ou verre à haute fraction volumique et basse température, que l'on peut éventuellement briser en appliquant un fort cisaillement. Dans cette thèse, nous utilisons des suspensions colloïdales au repos pour étudier la transition vitreuse, en augmentant la fraction volumique à température absolue presque constante (elle varie de 293 à 303 K). Ce chemin d'évolution est représenté sur la figure 1.4.

Nous avons présenté succinctement les principales caractéristiques de la dynamique moyenne des systèmes s'approchant de la transition vitreuse. Nous allons maintenant nous concentrer sur la dynamique locale dans le verre à l'approche de la transition et aux hétérogénéités qui s'y développent.

1.1.2 Hétérogénéités de la dynamique

Dans cette section, nous nous penchons sur la dynamique locale dans les verres. Il existe de nombreuses façons de mesurer la dynamique locale dans un verre. Nous présentons les deux grandes façons de voir la dynamique. Puis nous présenterons les premières expériences qui ont détecté des fluctuations anormalement élevées à la fois en espace et en temps de la dynamique locale. Nous verrons ce que les simulations numériques de verres ont permis d'apporter à la compréhension de ces hétérogénéités, et enfin les expériences les plus récentes qui ont été conduites, en relation avec la nouvelle compréhension du phénomène. Nous présenterons des résultats obtenus pour tous types de verre, avec une certaine emphase sur les résultats obtenus dans les verres de colloïdes.

Mesures de dynamique Le cas idéal dans lequel la dynamique locale dans un verre est mesurable est évidemment le cas où l'on dispose de toutes les trajectoires de tous les constituants du verre. Dans ce cas, on peut caractériser la dynamique moyenne de deux façons différentes mais complémentaires.

La première consiste à calculer le déplacement quadratique moyen (MSD) des particules :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \left\langle \left(\mathbf{r}_i(t+t') - \mathbf{r}_i(t') \right)^2 \right\rangle \quad (1.1)$$

Celui-ci croît généralement avec le temps, et ne dépend que de t dans le cas d'un système stationnaire. Dans le cas d'un système *ergodique*, on peut prendre comme moyenne d'ensemble $\langle \cdot \rangle$ la moyenne à la fois sur les particules et le temps $\frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^{N_p} \frac{1}{N_t} \sum_{t'=0}^{N_t} \cdot = \langle \langle \cdot \rangle_{t'} \rangle_i$. Pour les systèmes non ergodiques (instationnaires par exemple), la moyenne d'ensemble n'est évaluée qu'à partir de la moyenne sur les sondes $\frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^{N_p} \cdot = \langle \cdot \rangle_i$. Dans le cas de particules browniennes dans un fluide visqueux, le MSD croît linéairement en temps (voir section 1.2). Si l'on choisit ce mode de représentation, la manière naturelle de mesurer la dynamique locale, dans un système ergodique, est de calculer le déplacement quadratique moyen, moyenné sur le temps, de chaque particule $\langle (\mathbf{r}_i(t+t') - \mathbf{r}_i(t'))^2 \rangle_{t'}$. Plus le MSD est grand pour un temps de parcours, ou *lag time*, t donné, plus la dynamique est rapide. La racine carrée du MSD à un lag time donné correspond au déplacement typique d'une particule pendant ce laps de temps. Dans un état bloqué, le MSD sature à temps long à une valeur qui correspond aux vibrations des particules dans le verre.

L'autre manière de se représenter la dynamique du système est d'utiliser la fonction de diffusion intermédiaire incohérente $F(q, t)$, ou un de ces proches équivalents [Lacevic et al., 2003, Lechenault et al., 2008a], qui est définie par :

$$F(q, t) = \langle \delta \rho^*(q, t) \delta \rho(q, 0) \rangle / \langle |\delta \rho(q, 0)|^2 \rangle, \quad (1.2)$$

où $\rho(q, t) = \frac{1}{N_p} \sum_k^{N_p} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_k(t))$, est la transformée de Fourier de la densité du système. $F(q, t)$ est la fonction de corrélation temporelle normalisée de la densité transformée de Fourier. Elle mesure les corrélations temporelles de la densité regardée à l'échelle de taille q^{-1} . Dans un système isotrope, $F(q, t)$ ne dépend que de la norme du vecteur \mathbf{q} . Cette fonction décroît de 1, quand les particules ont un mouvement typique petit devant la longueur q^{-1} à 0 quand les particules ont un mouvement typique grand devant q^{-1} , si un mouvement de cette amplitude est effectivement possible. Dans un système bloqué, $F(q, t)$ décroît vers une valeur non nulle qui dépend de l'amplitude des vibrations des particules autour de leur état d'équilibre. Le temps τ sur lequel $F(q, t)$ décroît à 0 est le temps typique pour lequel une particule se déplace de la distance q^{-1} . Si q^{-1} est de l'ordre de la taille des particules, alors τ est le temps typique pour que les particules du système se réarrangent. C'est le temps de relaxation structurale du matériau. Pour mesurer la dynamique localement en utilisant $F(q, t)$, on subdivise généralement l'échantillon en sous-parties et on mesure $F(q, t)$ pour chacune de ces sous parties [Duri et al., 2009].

Dans un grand nombre de cas, l'accès direct à l'ensemble des trajectoires de tous les constituants du liquide ou du verre est difficile voire illusoire. Il faut donc trouver des solutions expérimentales palliatives. Il existe un certain nombre de technique qui permettent d'accéder indirectement à la dynamique moyenne, et résolue à la fois en temps et en espace. La plus utilisée dans l'étude des verres de colloïdes est la diffusion dynamique de la lumière [Berne and Pecora, 2000] (DLS), qui utilise les corrélations de l'intensité diffusée par les colloïdes, illuminés par un faisceau laser, pour mesurer $F(q, t)$ (voir chapitre 2 pour détails). Pour obtenir une résolution temporelle et spatiale ont été développées la diffusion dynamique de la lumière résolue en temps [Cipelletti et al., 2003] et la DLS résolue en espace et en temps [Duri et al., 2009]. L'imagerie par microscopie combinée à des enregistrements vidéo permet dans les systèmes colloïdaux transparents d'accéder à la résolution spatiale et temporelle recherchée. La corrélation des images de vidéo-microscopie ainsi acquise permet alors de mesurer la dynamique du système. Il existe plusieurs variantes de cette technique, *Differential Dynamic Microscopy* [Cerbino and Trappe, 2008, Wilson et al., 2011], *Image Correlation Velocimetry* [Mazoyer, 2007], etc.

Nous ne détaillerons pas les techniques utilisées dans les autres types de verre.

Premières indications de dynamiques hétérogènes dans les liquides surfondus Les premières expériences qui ont mis en évidence une dynamique hétérogène dans les verres sont des expériences réalisées sur des liquides polymériques et moléculaires surfondus proches de la transition vitreuse. Ces travaux sont résumés dans trois revues du début des années 2000 [Ediger, 2000, Richert, 2002, Sillescu, 1999]. Soit par des expériences de résonance magnétique nucléaire, soit par des expériences de mesure de récupération de fluorescence après photobleaching (destruction de la capacité de fluorescence de molécules fluorescentes par forte illumination), il fut montré que la dynamique dans le liquide surfondu était à la fois fortement distribuée en espace (des zones de dynamiques lentes côtoient des zones de dynamiques rapides) et en temps (une zone peut être successivement lente puis rapide, on dit que la dynamique est intermittente). Le temps pendant lequel une zone restait lente ou rapide (temps de vie de l'hétérogénéité) avait été mesuré et il avait été trouvé croissant, plus rapidement que le temps de relaxation du système, à l'approche de la transition vitreuse. La taille sur laquelle la dynamique des particules est corrélée (la taille des zones de dynamique lente ou rapide) avait été mesurée comme valant au plus une dizaine de taille de particules, à proximité de la température de transition vitreuse T_g .

Dans les verres de colloïdes, les premières preuves d'une dynamique hétérogène ont été collec-

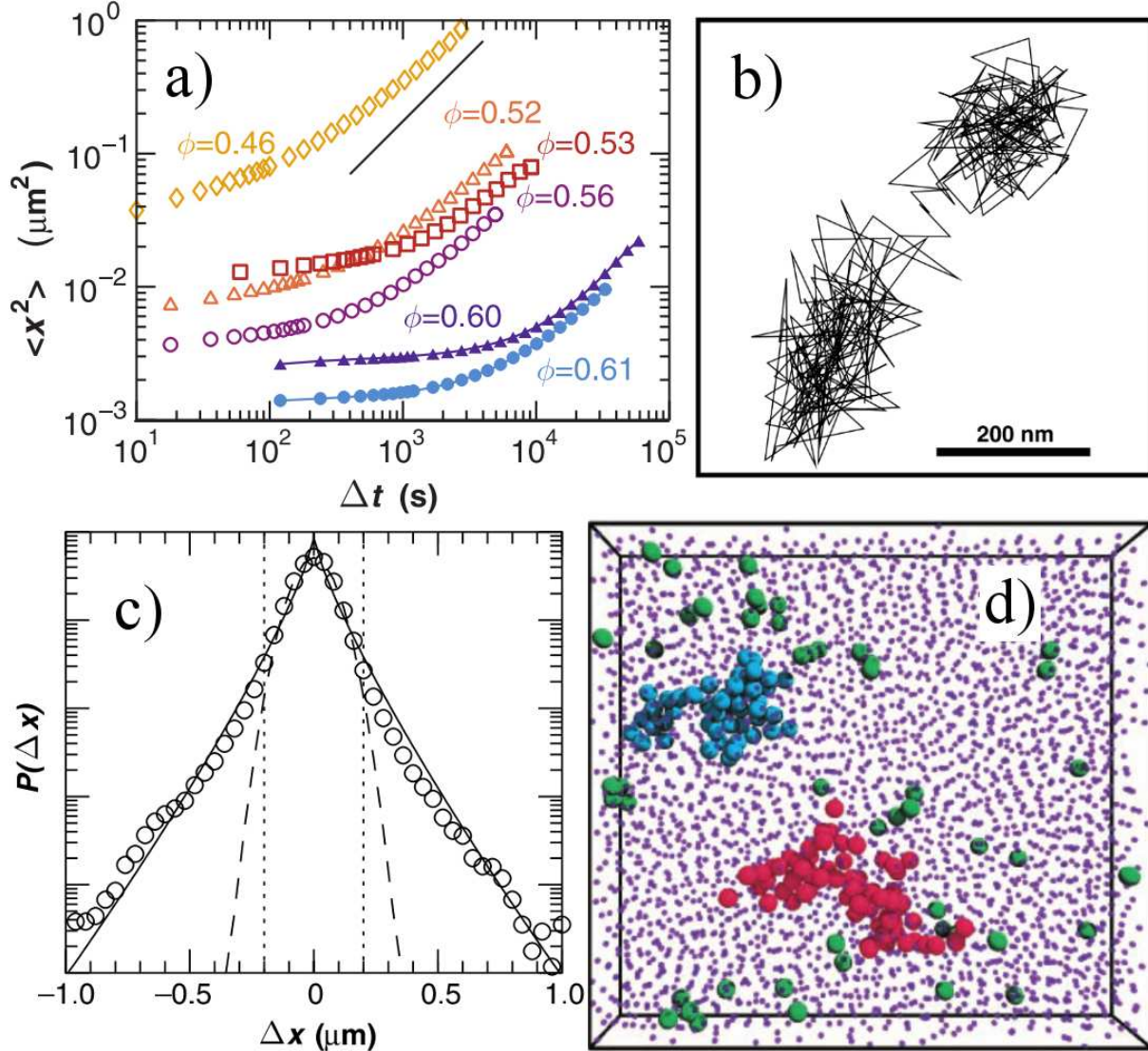


FIGURE 1.5 – Premiers résultats de mesures de dynamiques hétérogènes dans une suspension colloïdale de sphères dures. (a) Le MSD des particules décroît avec la fraction volumique et présente deux régimes. (b) Les trajectoires associées sont composées de vibrations puis de sauts. (c) Les probabilités de déplacements sont non gaussiennes, les grands déplacements étant anormalement probables. C'est un signe que la dynamique est hétérogène. (d) Les particules les plus rapides sont organisées en clusters, suggérant que la dynamique des particules est corrélée. résultats extraits de [Weeks et al., 2000].

tées au même moment. En imageant une suspension colloïdale de sphères dures en microscopie confocale à balayage, une technique de microscopie qui permet de résoudre les échantillons en trois dimensions, deux groupes [Kegel and van Blaaderen, 2000, Weeks et al., 2000] ont mis en évidence l'existence de clusters de dynamique rapide dans des suspensions colloïdales à l'approche de la transition vitreuse. La figure 1.5 résume ces résultats. Elle montre que dans le liquide surfondu, le MSD des particules présente deux régimes, associable à un comportement bloqué au temps courts puis une relaxation aux temps longs, qui provient d'une forme particulière des trajectoires, composées de sauts de grande taille entre des périodes de vibration des particules. La distribution statistique globale des déplacements qui est gaussienne dans un liquide homogène est non gaussienne dans le surfondu, elle montre des queues larges à grands déplacements, cela suggère que la dynamique est hétérogène en espace et/ou en temps. Enfin il existe une portion de particules plus rapides que les autres, rassemblées en clusters de particules mobiles, ce qui suggère que la dynamique est corrélée. La taille de ces clusters croît jusqu'à atteindre une cinquantaine de particules quand la fraction volumique augmente pour des liquides surfondus, qui cristallisent en quelques heures, puis elle s'effondre après la transition, dans des états vitreux qui ne cristallisent plus.

D'autres expériences ont mis en évidence l'existence de mouvements corrélés au sein des zones de dynamique rapide dans des suspensions colloïdales de sphères dures avant la transition vitreuse [Cui et al., 2001].

Ces expériences nous ont appris qu'il existe dans les liquides surfondus avant la transition vitreuse d'un certain nombre de matériaux vitrifiants des hétérogénéités spatiales de la dynamique. Il existe dans l'échantillon des zones larges de dynamique anormalement lente et rapide. Cette dynamique peut être intermittente, les zones lentes pouvant s'activer en zones rapides et inversement.

Et les simulations ? Parallèlement aux expériences, de nombreuses simulations numériques de verres étudiant les hétérogénéités de dynamique ont été réalisées. Un des principaux systèmes simulés est un mélange binaire de particules interagissant avec un potentiel de Lennard-Jones, comportant une composante attractive à longue portée et une composante répulsive à courte portée, qui forme une phase vitreuse à basse température, le mélange de Kob-Andersen [Kob and Andersen, 1994]. Les résultats trouvés sont qualitativement les mêmes que dans les expériences [Berthier et al., 2011]. La dynamique est mesurée grâce à la fonction de diffusion intermédiaire $F(q, t)$. On observe de groupes de particules lentes et rapides distribuées spatialement dans l'échantillon, les particules bougent de façon coopérative [Donati et al., 1998], de sorte que leur mouvements sont corrélés sur une certaine extension spatiale, la longueur de corrélation. L'existence possible d'une longueur de corrélation dynamique est un élément intéressant d'un point de vue théorique, car elle permet d'utiliser le langage des phénomènes critiques dans l'étude de la transition vitreuse. Par exemple, quand on varie la température d'un mélange initialement de deux fluides initialement miscibles, il peut arriver qu'il deviennent non miscibles à une certaine température (il apparait une tension de surface entre les deux), ce qui provoque une décomposition du mélange. Si l'on considère la composition locale du mélange en fonction de la température à l'approche de la transition, on constate que celle-ci fluctue spatialement, de plus en plus amplement à mesure que la transition est approchée, et que les corrélations spatiales de la composition deviennent de plus en plus étendues, une longueur de corrélation croît. Ceci est très analogue à la phénoménologie des verres, si l'on remplace la composition locale du mélange par la dynamique des particules. La définition et la mesure de longueurs de corrélation dans le

verre permet alors d'importer tout le bagage théorique développé dans le cadre des phénomènes critiques [Stanley, 1987] vers la transition vitreuse, avec les adaptations adéquates.

Pour mesurer cette longueur de corrélation dynamique, des outils ont été développés [Berthier et al., 2011, Dasgupta et al., 1991, Donati et al., 2002]. Si l'on est capable de mesurer une corrélation locale résolue en temps $c(r, t, t')$, qui mesure la dynamique sur le lag time t , on peut calculer la corrélation spatiale de cette quantité dynamique :

$$G_4(r, t) = \langle c(r + r', t, t')c(r', t, t') \rangle_{r', t'} - \langle c(r', t, t') \rangle_{r', t'}^2. \quad (1.3)$$

Cette quantité est appelée fonction de corrélation à quatre points (deux coordonnées d'espace fois deux de temps). Si celle-ci décroît au grand r comme $G_4(r, t) \sim \exp(-r/\xi_4(t))/r^p$, la longueur $\xi_4(t)$ est la longueur de corrélation de la dynamique des particules recherchée. La mesure de $G_4(r, t)$ étant difficile aux grands r même dans les simulations à cause des effets de taille finie des systèmes qui se font sentir rapidement, il est classique de se rabattre sur la quantité $C(t, t') = \int dr c(r, t, t')$, la corrélation moyenne sur l'espace et résolue en temps, dont la variance temporelle normalisée par le nombre de particules N dans le système, $\chi_4(t)$, peut être reliée par des manipulations mathématiques simples à $G_4(r, t)$ par :

$$\chi_4(t) = N \langle C(t, t')^2 \rangle_{t'} - \langle C(t, t') \rangle_{t'}^2 = \int dr G_4(r, t). \quad (1.4)$$

Si ξ_4 est bien définie, alors il faut nécessairement que $\chi_4(t) \sim (\xi_4(t))^{d-p}$. La renormalisation par N permet de mesurer une quantité d'ordre 1, la variance calculée sur N réalisations d'une variable aléatoire comme $C(t, t')$ devant varier en $1/N$.

Des mesures de χ_4 et de ξ_4 ont été tentées dans différentes simulations de liquides surfondus et de verres [Chandler et al., 2006, Lacevic et al., 2003, Parsaeian and Castillo, 2008, Vogel and Glotzer, 2004]. Il ressort de ces études que les valeurs exactes de $\chi_4(t)$ et $\xi_4(t)$ varient avec la définition précise de $c(r, t, t')$, que $\chi_4(t)$ et $\xi_4(t)$ exhibe un maximum pour un temps commun qui est proche du temps de relaxation du système, et que ce maximum croît à l'approche de la transition. Les mesures directes de $\xi_4(t)$ sont moins nombreuses que celles de $\chi_4(t)$ [Berthier et al., 2011].

Les expériences, à nouveau Ces simulations ont nourri les expériences sur les matériaux vitreux. Les outils développés ont conduits à de nouvelles expériences. Dans un premier temps, les expériences ont été conduites dans des milieux granulaires vibrés bidimensionnels, où l'accès à la dynamique des particules est plus facile [Abate and Durian, 2007, Keys et al., 2007, Lechenault et al., 2008a]. Les mesures ont montré une croissance de la longueur de corrélation de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse, croissance qui continue jusqu'à la transition de jamming, suivie d'une décroissance de la longueur de corrélation au delà de la transition de jamming.

Quelques expériences ont été réalisées dans des suspensions colloïdales récemment [Narumi et al., 2011, Sessoms et al., 2009, Weeks et al., 2007]. Les résultats suggèrent une croissance des longueurs de corrélation mais les longueurs trouvées sont très différentes dans les deux systèmes étudiés. Une discussion plus complète de ces résultats se trouve au chapitre 7.

1.1.3 Théories disponibles

La question à laquelle nous espérons répondre dans cette courte partie est pourquoi est-il intéressant d'étudier les hétérogénéités de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse et

au delà ?

De nombreux modèles et théories ont été développés pour expliquer la transition vitreuse. Certaines se basent sur des effets géométriques fins (volume libre), d'autres proposent une origine purement cinétique à la transition vitreuse (Mode Coupling Theory [Götze and Sjögren, 1995], décomposition spinodale de la dynamique [Hedges et al., 2009]), et d'autres enfin proposent une origine thermodynamique à la transition vitreuse (Adam Gibbs [Adam and Gibbs, 1965], Random First Order Transition Theory [Biroli and Bouchaud]). Nous allons expliquer quelques unes de ces théories et en quoi l'étude des hétérogénéités de la dynamique et les relations de fluctuation dissipation sont utiles à une meilleure compréhension de la transition vitreuse.

La théorie qui a jusqu'à présent remporté le plus de succès à prédire le comportement de matériaux vitrifiants à l'approche de la transition vitreuse est la théorie de couplage des modes (mode coupling theory, MCT). Cette théorie ne modélise que le comportement dynamique moyen du liquide surfondu, c'est une théorie qui ne se base que sur des arguments cinétiques. L'idée est d'écrire une équation d'évolution pour la fonction de diffusion intermédiaire $F(q, t)$ [Walter, 1997]. Cette équation fait intervenir un noyau mémoire qui prend en compte les interactions entre particules. Une approximation pour le noyau mémoire, faisant intervenir le facteur de structure (la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire définie plus haut), permet d'écrire une équation auto-cohérente pour $F(q, t)$. La résolution de cette équation permet de prédire un ralentissement de la dynamique, pour les liquides moléculaires quand la température diminue, et pour les suspensions colloïdales de sphères dures, quand la fraction volumique en particule augmente. MCT décrit bien l'augmentation de viscosité et la fonction $F(q, t)$ mesurée, quand la fraction volumique est modérément élevée mais sous-estime la fraction volumique de transition [van Meegen and Pusey, 1991, van Meegen and Underwood, 1993]. Il manque donc des éléments dans cette théorie pour comprendre la transition vitreuse.

Des explications thermodynamiques de la transition vitreuse ont été également proposées. La plus célèbre d'entre elles est l'hypothèse d'Adam et Gibbs [Adam and Gibbs, 1965]. Celle-ci considère l'espace des phases d'une assemblée d'atome dans un liquide surfondu. Chaque configuration du système possède une énergie donnée. Il existe un grand nombre de minima locaux d'énergie (qui sont des configurations amorphes) et un unique minimum global, le cristal. Quand on trempe le système, on le fait tomber au hasard dans un des minima amorphes. Si la température n'est pas trop faible, le système peut se réarranger en passant des barrières d'énergie entre minima locaux. Ce réarrangement se fait par le mouvement d'un nombre minimal z de particules, que l'on appelle une région de réarrangement coopératif. Le temps de passage entre barrière d'énergie varie comme $\tau \sim \exp(-z\Delta\mu/k_B T)$, où $\Delta\mu$ est la hauteur typique de la barrière d'énergie par particule dans la région coopérative, qui est constante en première approximation. Des considérations sur le nombre d'états accessibles au système permettent ensuite d'exprimer $z = C_{te}/S_c$ en fonction de l'entropie de configuration $S_c(T)$ du système (le logarithme du nombre d'état accessible pour le système quand son énergie et son volume prennent leur valeur moyenne, à la température donnée). Les arguments d'Adam et Gibbs s'appuient donc sur l'existence de mouvements coopératifs pour proposer une explication de la dépendance en température du temps de relaxation de la figure 1.2, avec un certain succès [Hodge, 1987], même si l'entropie configurationnelle doit être modélisée. Les arguments d'Adam et Gibbs sont à la base d'un formalisme plus large, la théorie de transition aléatoire du premier ordre (random first order theory, RFOT). Dans cette théorie on décompose le système en une mosaïque de sous-systèmes vitreux de taille typique l , qui se réarrange de façon « activée ». La taille l croît quand la température diminue, du fait de la diminution de l'énergie de configuration, ce qui induit une

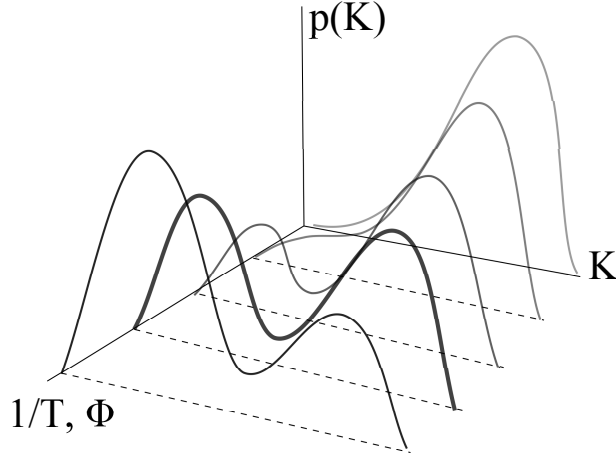


FIGURE 1.6 – Schéma du scénario de la transition vitreuse comme une transition dynamique du premier ordre. La distribution de la quantité mesurant la dynamique du système K devient de plus en plus bimodale à mesure que Φ augmente ou T diminue, jusqu'à la transition (ligne grasse), créant une séparation entre une phase active et une phase inactive.

augmentation du temps de relaxation. Le formalisme est ainsi construit qu'il permet dans la limite haute température de retrouver la théorie MCT [Biroli and Bouchaud].

Récemment, de nouvelles idées pour la compréhension de la transition vitreuse ont été proposées [Hedges et al., 2009, Merolle et al., 2005, Pitard et al., 2011]. Ces idées proposent une explication de la transition vitreuse en terme de transition de phase dynamique. On considère une assemblée de N particules observées sur un temps t_{obs} . On définit une quantité K extensive au sens thermodynamique du terme en N et t_{obs} qui mesure la « vitesse » de la dynamique du système, appelée de ce fait activité (par exemple $K = \sum_i^N \sum_t^{t_{obs}} \Delta r_i^2(t, \Delta t)$ avec Δt le temps de relaxation du système [Hedges et al., 2009]). Par analogie avec les transitions de phase classique (comme la transition liquide-gaz par exemple), si K représente un paramètre d'ordre (comme le volume spécifique pour l'exemple de la vaporisation), on s'attend en cas de transition de phase dynamique du premier ordre à ce que la distribution statistique de K normalisé par N et t_{obs} , présente une distribution bimodale à la transition, comme illustré en figure 1.6. Les hétérogénéités de dynamique qui croissent à l'approche de la transition sont alors la conséquence de l'existence de cette distribution de plus en plus bimodale, ce qui permet au système de fluctuer entre des états de forte activité dynamique, actifs, et des états de faible activité, inactifs. Remarquons qu'après la transition, les hétérogénéités de dynamique devraient devenir petites car seule la phase inactive persiste. Un travail conséquent a été réalisé pour essayer de montrer l'existence de cette distribution bimodale à l'approche de la transition vitreuse dans des modèles simulés de verres [Garrahan et al., 2007, 2009, Hedges et al., 2009, Pitard et al., 2011], en utilisant des dynamiques biaisées qui sur-pondèrent qui les phases inactives, qui les phases actives, suivant le signe d'un paramètre, permettant de mettre en évidence la distribution bimodale dans le cas non biaisé. Ce modèle permet de voir la transition vitreuse sous un nouveau jour mais laisse de côté un certain nombre de question comme l'origine de la bimodalité de la distribution de K .

Les hétérogénéités de la dynamique jouent donc un rôle majeur dans les différentes tentatives d'expliquer la transition vitreuse, c'est pourquoi recueillir un maximum d'information sur ce phénomène dans les systèmes réels est un enjeu majeur des expériences dans les systèmes pouvant former des verres. Les chapitres 5, 6 et 7 sont consacrés à l'étude de ces hétérogénéités sous différents points de vue dans des suspensions colloïdales thermosensibles présentées au chapitre 2.

1.1.4 Relations de fluctuation dissipation dans les verres

Le verre vieillissant est un système thermodynamique hors équilibre. Pour de tels systèmes se pose la question de la survivance des relations et principes généraux très simples de la thermodynamique à l'équilibre, qui permettent de décrire le système avec seulement quelques variables globales comme la pression, la température. Une question fondamentale est la question de pouvoir définir une température hors de l'équilibre thermodynamique, dans le verre. Pour étudier cette question, les relations de fluctuation dissipation, qui font intervenir la température dans un système à l'équilibre, ont été testées dans des matériaux vitreux vieillissants, dans le but de mettre la main sur une pseudo-température dans des matériaux hors équilibre. Dans cette section sont présentées les relations de fluctuation dissipation à l'équilibre, leur extension hors équilibre, ainsi que la définition du concept de température effective, ainsi que ce que l'on sait de sa pertinence d'un point de vue théorique et dans la description de systèmes expérimentaux.

Nous considérons pour quelques lignes le cas d'un système à l'équilibre thermodynamique. Pour un tel système, le théorème de fluctuation dissipation est un principe général qui assure l'existence de relations, dites de fluctuation dissipation, entre la fonction de réponse d'un système à une perturbation extérieure dans le régime linéaire et les fonctions de corrélations à l'équilibre, via la température, pour un système à l'équilibre. Il a été formulé dès le début du vingtième siècle sous ses formes les plus primitives, la plus primitive datant de [Einstein, 1905] et [Sutherland, 1905].

On considère deux observables A et B (exemples : la position, la vitesse d'une particule dans le système...) et la quantité conjuguée de A dans le Hamiltonien \mathcal{H} du système considéré, notée $h_A = \partial\mathcal{H}/\partial A$. Si on produit une petite perturbation δh_A de la situation d'équilibre, en analysant la déformation linéaire de l'espace des phases du système, induite par l'introduction de cette perturbation (c'est-à-dire en calculant de combien la probabilité de chaque configuration est changée par la perturbation), on montre que :

$$\chi_{BA}(t, 0) = -\beta \frac{d}{dt} [\langle B(t) A(0) \rangle - \langle B(t) \rangle \langle A(0) \rangle] , \quad (1.5)$$

où $\beta = 1/k_B T$ est la température inverse, et $\chi_{BA}(t)$ est la susceptibilité dépendant du temps de l'observable B relative à A , $\chi_{BA}(t, 0) = \partial B(t)/\partial h_A(0)$. C'est la réponse linéaire, dépendant du temps, de l'observable B à un forçage h_A . D'autre part, $C_{AB}(t, 0) = \langle B(t) A(0) \rangle - \langle B(t) \rangle \langle A(0) \rangle$ est la fonction de corrélation temporelle entre A et B qui mesure les fluctuations par sa valeur en $t = 0$ et leur relaxation par sa dépendance temporelle. Il existe un grand nombre de relations équivalentes à la relation 1.5, appelées relations de fluctuation dissipation, qui relie des fonctions de corrélation à l'équilibre avec la fonction de réponse linéaire via la température. On nomme théorème de fluctuation-dissipation l'existence à l'équilibre de relations de ce type.²

Il est parfois plus commode de travailler dans l'espace de Fourier. On définit la transformée de Fourier $\tilde{f}(\omega)$ de la fonction $f(t)$ par $\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt f(t) e^{-i\omega t}$, $f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{f}(\omega) e^{i\omega t}$, et la transformée de Fourier-Laplace, $\tilde{f}[\omega] = \int_0^{+\infty} dt f(t) e^{-i\omega t}$. De plus, dans un système hors équilibre, χ_{AB} et C_{AB} dépendent explicitement de l'âge du système. On définit $\tilde{\chi}_{AB}(\omega, t_w) = \int_0^{t_w} dt e^{-i\omega t} \chi_{AB}(t_w, t_w - t)$

Dans le cas d'un système hors équilibre vieillissant, on peut étendre la relation de fluctuation dissipation 1.5 en introduisant le concept de température effective, $T_{eff}(\omega, t_w)$, et de ratio fluc-

2. Ces relations de fluctuation dissipation se basent sur le fait que dans un système à l'équilibre, on ne peut pas distinguer une petite perturbation auto-induite (par les fluctuations) d'une petite perturbation extérieure.

tuation dissipation, $X = T/T_{\text{eff}}$, qui dépendent à la fois de l'âge du système t_w et de la fréquence ω à laquelle il est sondé [Cugliandolo, 2011]. La relation de fluctuation dissipation 1.5 devient alors dans ce cas :

$$T_{\text{eff}}(\omega, t_w) = \frac{\omega \Re \tilde{C}_{AB}(\omega, t_w)}{\Im \tilde{\chi}_{AB}(\omega, t_w)}. \quad (1.6)$$

Avec \Re et \Im les parties réelles et imaginaires.

Cette température effective, mesurée grâce aux relations de fluctuation dissipation aura un sens thermodynamique si elle est mesurable, si elle ne diffère pas d'une observable à l'autre, si elle donne une indication correcte des flux de chaleur entre deux systèmes en contact. Elle doit s'équilibrer avec le bain si la fréquence sondée s'équilibre rapidement. On s'attend également à ce qu'elle soit supérieure à T après une trempe d'un état d'équilibre vers une trempe vitreuse.

Il existe une littérature immense sur les mesures de déviations au relation fluctuation dissipation et de température effectives dans des systèmes simulés numériquement [Calabrese and Gambassi, 2005, Crisanti and Ritort, 2003, Cugliandolo, 2011, Leuzzi, 2009]. Elle ne sera pas développée ici, on peut se reporter aux revues citée pour une vision d'ensemble.

Du point de vue des expériences, les principaux tests des relations de fluctuation dissipation dans les verres ont été réalisés en étudiant les fluctuations et la réponse à une force extérieure de sondes micrométriques (voir section 1.2) dans une suspension colloïdale de Laponite. La Laponite est une argile synthétique, formée de disques chargés qui, sous les conditions de pH basique (pH= 10) forme un verre répulsif à haute densité [Abou et al., 2001]. Plusieurs groupes ont étudié les relations de fluctuation dissipation dans ce verre dans le régime de vieillissement qui suit une trempe réalisée en cisillant le système [Abou and Gallet, 2004, Abou et al., 2008, Bellon et al., 2001, Colombani et al., 2011, Greinert et al., 2006, Jabbari-Farouji et al., 2007, 2008, Strachan et al., 2006]. Certains groupes rapportent des écarts, d'amplitudes parfois très différentes, aux relations de fluctuation dissipation sur certaines échelles de temps, tandis que d'autres ne trouvent aucunes déviations. La complexité du système Laponite, qui peut former un gel sous certaines conditions, invite à faire de nouvelles expériences dans des systèmes modèles plus simples et mieux maîtrisés. C'est la raison pour laquelle nous avons développé des outils, aux chapitres 8 et 9, pour mesurer les relations de fluctuation dissipation dans notre verre modèle présenté au chapitre 2.

Nous avons introduit dans une première partie le phénomène de la transition vitreuse et quelques unes des questions irrésolues qui s'y rapportent, que nous avons étudiées dans cette thèse, les hétérogénéités de la dynamique, ou abordé, les déviations aux relations de fluctuation dissipation. Nous abordons ici un deuxième thème, relié, que nous avons étudié, la microrhéologie.

1.2 Microrhéologie

Nous allons nous intéresser à la dynamique et à la mécanique des suspensions colloïdales, utilisées comme systèmes modèles de verres. Nous voulons résoudre la dynamique des constituants du verre. Pour ce faire, nous observons les particules dans l'espace direct par microscopie en lumière blanche. Chaque constituant de la suspension se déplace suivant un processus de marche aléatoire. La découverte du mouvement erratique de particules micrométriques est couramment attribuée à R. Brown en 1827 [Brown, 1827]. Ce mouvement erratique est appelée de ce fait mouvement brownien. Le phénomène fut étudié systématiquement pour la première fois par Jean Perrin [Perrin, 1913]. Dans ce qui suit est décrite la théorie classique de ce mouvement brownien

[Einstein, 1905, Langevin, 1908] et comment celui-ci peut être utilisé pour tirer des informations sur le fluide suspendant la particule colloïdale, ce que l'on appelle la microrhéologie. Cette section s'organise en une première partie présentant le mouvement brownien et l'équation de Langevin qui permet de le décrire, à partir de laquelle la relation d'Einstein généralisée est déduite. Dans un second temps, des éléments de rhéologie des fluides sont données. Il est montré que la relation de Stokes permet d'utiliser le mouvement brownien pour sonder la rhéologie des matériaux grâce à la microrhéologie, et les différentes techniques de microrhéologie sont passées en revue.

1.2.1 Mouvement Brownien, Équations de Langevin

Une façon de décrire le mouvement brownien d'une particule dans un fluide est de suivre la démarche de Langevin et d'écrire l'équation du mouvement de la particule dans le fluide. Aux échelles de tailles ($> 10\text{nm}$) et de vitesse ($\ll c$) considérées, la dynamique de la particule, de masse m_p , vitesse \mathbf{v} et position \mathbf{r} , est décrite par les équations de Newton :

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{fluid}}, \quad (1.7)$$

où $\mathbf{F}_{\text{fluid}}$ est la force provenant de l'action du fluide environnant sur la particule et \mathbf{F}_{ext} représente toutes les autres forces qui peuvent s'exercer sur la particule, notamment la gravité $m\mathbf{g}$. Parmi les autres forces possibles on peut citer la force provenant d'un piège optique s'appliquant sur une particule diélectrique [Ashkin et al., 1986] ou la force résultant de l'application de champs magnétiques, dans le cas où la particule y réagirait (parce qu'elle est para- ou ferromagnétique par exemple).

L'innovation de Langevin visant à décrire le mouvement brownien est de considérer que le fluide est constitué d'entités atomiques (atomes ou molécules), nombreuses et de petite(s) taille(s) par rapport à la particule suspendue. Ces constituants sont mobiles, échangent de l'énergie et de la quantité de mouvement, et possèdent des vitesses distribuées autour de la vitesse moyenne du fluide, la largeur de cette distribution étant de l'ordre de $v \simeq \sqrt{k_B T/m}$.

Les nombreux constituants du fluide interagissent avec la particule, de sorte que $\mathbf{F}_{\text{fluid}}(t)$ est une somme complexe à expliciter de contributions individuelles ($\mathbf{F}_{\text{fluid}}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_{i \rightarrow p}$). Les petits constituants du fluide sont plus rapides, et n'interagissent fortement que transitoirement avec la particule (un « choc », en première approximation), comme illustré par la figure 1.7. De ce fait, la force $\mathbf{F}_{\text{fluid}}(t)$ fluctue dans le temps. Elle dépend également de la vitesse de la particule. L'approche phénoménologique de Langevin consiste à séparer la force $\mathbf{F}_{\text{fluid}}(t)$ en une contribution moyenne qui dépend de la vitesse \mathbf{v} de la particule, et une contribution aléatoire $\mathbf{f}(t)$, dépendant explicitement du temps. La contribution moyenne est séparée en une contribution statique \mathbf{F}_{stat} (ne dépendant pas de la vitesse), qui mesure la pression du fluide sur la particule, et une contribution frictionnelle $\mathbf{F}_{\text{fr}}[\mathbf{v}(t)]$ (nulle à vitesse nulle), si bien que $\mathbf{F}_{\text{fluid}}(t) = \mathbf{F}_{\text{stat}} + \mathbf{F}_{\text{fr}}[\mathbf{v}(t)] + \mathbf{f}(t)$. On peut donc écrire l'équation de Langevin pour une

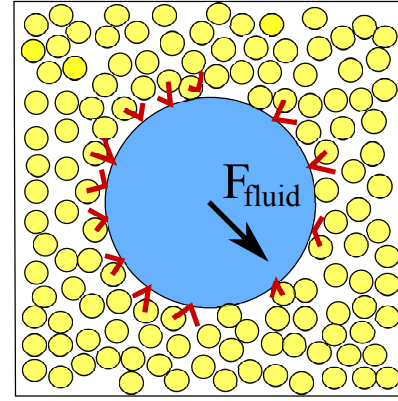


FIGURE 1.7 – Une particule colloïdale immergée (en bleu) dans un fluide constitué de molécules (jaune). Des molécules impactent à chaque instant la particule. Il en résulte une force $\mathbf{F}_{\text{fluid}}$ sur la particule, qui fluctue dans le temps.

particule suspendue dans un fluide (en singularisant le terme de gravité) :

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{stat}} + m_p \mathbf{g} + \mathbf{F}_{\text{fr}}[\mathbf{v}(t)] + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{\text{ext}} \quad (1.8)$$

La particule et les « atomes » étant de tailles très différentes, la particule est entourée d'un grand nombre de constituants élémentaires du fluide. $\mathbf{f}(t)$ est donc, à chaque instant, la somme d'un grand nombre d'échanges de quantité de mouvement, pendant un court intervalle de temps élémentaire δt , entre particule et « atomes », $\mathbf{f}(t) = \sum_i \delta \mathbf{p}_i / \delta t$. Quelle que soit la statistique des échanges uniques de quantité de mouvement $\delta \mathbf{p}_i$, le théorème de la limite centrale nous assure que la statistique de \mathbf{f} est gaussienne.

Si l'on suppose à présent que la *vitesse* de la particule est *faible*, la force de friction sera en première approximation une fonctionnelle *linéaire* de la vitesse. Le principe de causalité oblige \mathbf{F}_{fr} à un instant t à ne dépendre que de la vitesse aux instants antérieurs. On peut donc l'écrire sous la forme :

$$\mathbf{F}_{\text{fr}}[\mathbf{v}(t)] = - \int_{-\infty}^t \zeta(t, t') \mathbf{v}(t') dt' \quad (1.9)$$

Le tenseur $\zeta(t, t')$ est une fonction de réponse, définie par $\zeta(t, t') = \frac{\delta \mathbf{F}_{\text{fr}}[\mathbf{v}(t)]}{\delta \mathbf{v}(t')}$, qui décrit la réponse linéaire du fluide suspendant à l'instant t à sa sollicitation passée, à l'instant t' , par la particule. Il est appelé « noyau mémoire ». Si le fluide est stationnaire, le noyau mémoire ne dépend que de la différence de temps $t - t'$ ($\zeta(t, t') = \zeta(t - t')$). Dans le cas d'un fluide instationnaire, par exemple une suspension colloïdale vitreuse vieillissante, $\zeta(t, t')$ dépend explicitement du temps initial t' et non plus de la seule différence $t - t'$. Dans l'hypothèse de faibles vitesses, qu'il faut à ce stade vérifier, on peut donc écrire l'équation de Langevin sous la forme :

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{stat}} + m_p \mathbf{g} - \int_{-\infty}^t \zeta(t, t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{\text{ext}} \quad (1.10)$$

Cette équation est valide pour décrire une particule dans un fluide qui lui apparait comme un continuum, mais également dans un ensemble de particules plus petites agitées. Nous allons maintenant introduire un modèle pour le bruit dans la section suivante.

1.2.2 Relation de fluctuation dissipation

Nous considérons à présent le cas d'un système à l'équilibre thermodynamique. Pour un tel système, le théorème de fluctuation dissipation est un principe général qui assure l'existence de relations de fluctuation dissipation entre la fonction de réponse d'un système à une perturbation extérieure dans le régime linéaire et les fonctions de corrélations à l'équilibre, via la température, pour un système à l'équilibre, comme nous l'avons vu en section 1.1.4

Dans le cas qui nous intéresse, \mathbf{f} est une petite perturbation induite par les fluctuations du système et ζ , le coefficient de friction, est une « réponse linéaire à une perturbation », il vont donc être reliés par une relation de type fluctuation dissipation, dans le cas d'un système à l'équilibre.

En utilisant la relation de fluctuation dissipation, équivalente à l'équation 1.5, exprimée par Kubo [Kubo, 1966], dans l'espace de Fourier, en choisissant $A = \mathbf{r}$, la position de la particule, ce qui impose $h_A = \mathbf{F}$, la force appliquée sur la particule, et $B = \mathbf{v}$, de sorte que $\chi_{AB} = \partial \mathbf{v}(t) / \partial \mathbf{F}(0) = \mu(t)$, la mobilité (tensorielle) de la particule dans le fluide, qui lie la vitesse de

la particule à l'histoire des forces qui lui ont été appliquées par l'équation :

$$\mathbf{v}(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \mathbf{F}(t') dt', \quad (1.11)$$

on écrit la relation de fluctuation dissipation suivante :

$$\tilde{\mu}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (1.12)$$

En réexprimant l'équation de Langevin 1.10 dans l'espace de Fourier, on déduit l'expression du tenseur de mobilité complexe d'une particule immergé dans le fluide :

$$\tilde{\mu}(\omega) = \frac{1}{i\omega m \mathbf{I} + \tilde{\zeta}[\omega]}, \quad (1.13)$$

où \mathbf{I} est le tenseur unité et l'inverse est un inverse matriciel, ainsi que l'expression de la transformée de Fourier de la vitesse d'une particule dans un « fluide » qui n'est soumise à aucune force extérieure, autre que la gravité :

$$\tilde{\mathbf{v}}(\omega) = \frac{\tilde{\mathbf{f}}(\omega)}{i\omega m + \tilde{\zeta}[\omega]}. \quad (1.14)$$

En exprimant $\mathbf{v}(t)$ et $\mathbf{v}(0)$ à partir de l'équation 1.14, et en injectant celles-ci dans la relation de fluctuation dissipation 1.12, on peut montrer que $\tilde{\mathbf{f}}(\omega)$ doit vérifier [Kubo, 1966] :

$$\langle \tilde{f}_i(\omega) \tilde{f}_j(\omega') \rangle = \frac{k_B T}{\pi} \tilde{\zeta}_{i,j}[\omega] \delta(\omega + \omega'), \quad (1.15)$$

ou, dans le domaine temporel :

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = k_B T \zeta_{i,j}(t-t'), \quad (1.16)$$

où i, j sont des indices dénotant une coordonnée cartésienne (x, y ou z).

Le théorème de fluctuation dissipation est un principe général qui lie réponse à un forçage dans le régime linéaire et fonctions de corrélations à l'équilibre, via la température, pour un système à l'équilibre. Dans le cas d'une particule immergée dans un fluide *à l'équilibre*, il impose que la fonction de corrélation de la force de Langevin soit proportionnel au noyau mémoire ζ de la force de friction. Comme la particule fluctue librement dans un fluide à l'équilibre, le théorème de fluctuation dissipation nous assure que nous sommes toujours dans le cadre de la réponse linéaire du matériau.

Déplacement quadratique moyen

Nous pouvons à présent prédire la trajectoire de la particule. En l'absence de force extérieure, l'équation de Langevin est stationnaire si le fluide est à l'équilibre³. L'origine temporelle de la trajectoire n'a alors pas d'importance et l'on peut extraire toutes les informations pertinentes sur la trajectoire en quantifiant les propriétés des déplacements des particules $\Delta \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$.

3. car le noyau mémoire ζ est stationnaire et les corrélations de la force aléatoire sont proportionnelles à ζ d'après l'équation 1.16

À partir de l'équation 1.10, on peut exprimer le déplacement de la particule pendant un lag time t , en fonction de la mobilité μ , en négligeant l'effet du terme inertiel $m \frac{dv}{dt}$ dans l'équation de Langevin⁴ :

$$\Delta \mathbf{r}(t) = \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt_1 \mu(t' - t_1) \mathbf{f}(t_1) . \quad (1.17)$$

Remarquons que $\Delta \mathbf{r}$ est linéaire en la force aléatoire. $\Delta \mathbf{r}$ va donc lui-même être une variable aléatoire, qui aura la même statistique que la force \mathbf{f} , une statistique gaussienne, dans un fluide homogène. La distribution des déplacements sera donc entièrement caractérisée par sa variance, le déplacement quadratique moyen (*mean squared displacement*, MSD) :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (1.18)$$

où la moyenne est une moyenne d'ensemble. Dans les systèmes ergodiques, la moyenne d'ensemble peut être calculée en réalisant une moyenne temporelle.

De l'équation 1.17, on peut en introduisant la relation de fluctuation dissipation 1.16, et en utilisant le fait que ζ et μ sont inverses l'un de l'autre, on exprime le MSD de la façon suivante :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2 k_B T \int_0^t dt' \int_0^{t'} \text{Tr} \mu(u) du , \quad (1.19)$$

où $\text{Tr} \mu$ est la trace de la matrice μ . En particulier, si la particule est sphérique, $\text{Tr} \mu = d \mu$, où d est la dimension de l'espace et μ devient un scalaire.

On définit la fonction (en général tensorielle, scalaire dans le cas d'une particule sphérique) K comme :

$$K(t) = \int_0^t dt' \int_0^{t'} \mu(u) du . \quad (1.20)$$

K est une *pseudo-fonction de fluage* (la véritable fonction de fluage sera définie plus loin), dont le sens apparait en considérant l'expérience suivante. On applique sur une particule au repos, à partir de $t = 0$, une force \mathbf{F} constante dans le temps, et on s'intéresse à la position moyenne de la particule en fonction du temps depuis le début de l'application. Cette expérience s'appelle un *fluage* (*creep* en anglais). Pour une telle expérience, la position moyenne de la particule en fonction du temps est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}(t) \rangle &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \mu(t'') \mathbf{F} \\ &= K(t) \mathbf{F} \end{aligned} \quad (1.21)$$

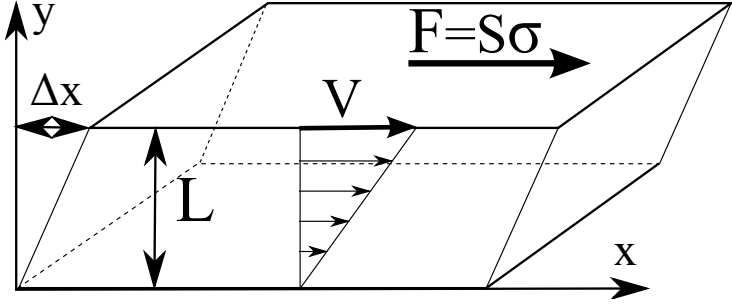
K permet donc de prédire la position de la particule dans une expérience de fluage.

Le déplacement quadratique moyen, qui est une mesure passive, sans intervention extérieure, permet donc de mesurer la trace (somme des composantes diagonales) de la (pseudo-)fonction de fluage de la particule, qui est une quantité qui nécessite un forçage pour être mesurée.

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2 k_B T \text{Tr} K(t) \quad (1.22)$$

4. Ceci est possible pour des temps supérieurs à un temps de coupure $\tau_{cp} = m / \int_0^{+\infty} \zeta(u) du$, que nous évaluons dans la section suivante.

FIGURE 1.8 – schéma de principe d’une expérience de rhéologie. Du fluide est suspendu entre deux plaques distantes de L . On applique une contrainte $\sigma = F/S$ sur la plaque, qui en réponse se déplace à la vitesse V . La mesure rheologique consiste à mesurer la relation entre σ et V



Cette relation est connue sous le nom de relation d’Einstein généralisée⁵. Les formulations en termes fréquentiels sont plus souvent rencontrées dans la littérature [Mason, 2000] :

$$\int_0^{+\infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = -2 k_B T \frac{\text{Tr} \tilde{\mu}[\omega]}{\omega^2} \quad (1.23)$$

Dans ce qui suit, on va se placer dans le cas des fluides continus et relier μ à la rhéologie du fluide suspendant via un facteur qui dépend de la géométrie des sondes.

1.2.3 Fluides continus, rhéologie et microrhéologie

Dans l’hypothèse où le fluide suspendant peut être considéré comme un continuum, on dispose d’une méthode générale pour exprimer la force statique et la force de friction de l’équation 1.10. L’écoulement du fluide est régi par les équations de Navier-Stokes :

$$\rho_f \left(\frac{\partial \mathbf{v}_f}{\partial t} + (\mathbf{v}_f \cdot \nabla) \mathbf{v}_f \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \sigma + \rho_f \mathbf{g} \quad (1.24)$$

où ρ_f est la densité du fluide, \mathbf{v}_f la vitesse locale de l’écoulement, p la pression isotrope dans le fluide et σ le tenseur des contraintes dans le fluide. Pour calculer la force statique et la force dynamique, il suffit de résoudre l’équation 1.24, de déterminer l’écoulement autour de la particule qui se déplace à la vitesse considérée, et d’intégrer les contraintes ainsi calculées sur la surface de la particule. En l’absence de mouvement, la force statique moyenne qu’exerce le fluide sur la particule est la résultante des forces de pression, ou poussée d’Archimède, qui s’écrit

$$\mathbf{F}_{\text{stat}} = -\rho_f V_p \mathbf{g}, \quad (1.25)$$

où V_p le volume de la particule.

Pour exprimer en toute généralité la force de friction pour un fluide quelconque, il faut connaître la rhéologie de ce fluide, c’est-à-dire la dépendance de σ en la vitesse et ses gradients. Nous introduisons dans ce qui suit les éléments essentiels de rhéologie des fluides.

Rhéologie

On peut se faire une image simplifiée de la rhéologie d’un fluide de la façon suivante. Considérons ce fluide placé entre deux plaques parallèles distantes de L (voir figure 1.8). On veut

5. La relation d’Einstein historique étant un cas particulier où le fluide suspendant est un fluide purement visqueux et la particule une sphère

savoir quelle force F il faut appliquer sur la plaque supérieure, de surface S pour la déplacer à une vitesse V , qui pourra dépendre du temps. On définit la contrainte de cisaillement appliquée sur le fluide $\sigma = F/S$. On appelle taux de cisaillement $\dot{\epsilon}$ appliqué au fluide le rapport $\dot{\epsilon} = \partial v_x / \partial y = V/L$, si L est suffisamment petit. Ce taux de cisaillement est la dérivée temporelle du taux de déformation ϵ du matériau, $\epsilon = \Delta x / L$.

Le point fondamental de la rhéologie est que $\sigma(t)$ est une fonctionnelle de $\epsilon(t')$, et réciproquement :

$$\sigma(t) = \mathcal{F} [\epsilon(t')] \quad (1.26)$$

$$\epsilon(t') = \mathcal{G} [\sigma(t)] \quad (1.27)$$

Il existe deux cas limites simples de rhéologie. Le premier cas est le fluide newtonien purement visqueux, de viscosité η , pour lequel la contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement⁶,

$$\sigma_{\text{newt}}(t) = \eta \dot{\epsilon}(t). \quad (1.28)$$

Le second cas limite simple est le cas du solide élastique de Hook, d'élasticité G_0 pour lequel la contrainte est proportionnelle au taux de déformation :

$$\sigma_{\text{elast}}(t) = G_0 \epsilon(t). \quad (1.29)$$

Ce second cas limite ne décrit plus un fluide mais un solide, qui se déforme mais ne coule pas ($\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{v}_f = 0$) sous l'application d'une contrainte.

Dans le cas de sollicitations périodiques en temps, on mesure la réponse fréquentielle des matériaux. Dans ce cas, pour les deux cas limites considérés, on a :

$$\tilde{\sigma}_{\text{newt}}(\omega) = i\omega\eta \tilde{\epsilon}(\omega) \quad (1.30)$$

$$\tilde{\sigma}_{\text{elast}}(\omega) = G_0 \tilde{\epsilon}(\omega) \quad (1.31)$$

Dans le cas d'un fluide plus complexe, on peut considérer, aux faibles déformations, la réponse linéaire du fluide à une perturbation extérieure⁷. Dans ce cas, la relation linéaire entre contrainte et déformation, respectant la causalité, est du type [Squires and Mason, 2010] :

$$\sigma_{\text{viscoel}}(t) = \int_{-\infty}^t G_r(t, t') \dot{\epsilon}(t') dt'. \quad (1.32)$$

On a défini le module de relaxation des contraintes $G_r(t, t')$, qui dans un fluide stationnaire s'écrit $G_r(t - t')$. Il est aisé de montrer que $G_r(u) = G_0$ correspond au cas du solide élastique et que $G_r(u) = \eta\delta(u)$ correspond au cas du fluide purement visqueux. On note $\tilde{\eta}(\omega)$ la transformée de Fourier de G_r , qui vérifie les relations suivantes :

$$\tilde{\sigma}_{\text{viscoel}}(\omega) = i\omega\tilde{\eta}(\omega) \tilde{\epsilon}(\omega) \quad (1.33)$$

$$= \tilde{G}(\omega) \tilde{\epsilon}(\omega) \quad (1.34)$$

$$= \left(\tilde{G}'(\omega) + i\tilde{G}''(\omega) \right) \tilde{\epsilon}(\omega). \quad (1.35)$$

6. En notations tensorielles, on exprime la contrainte comme $\sigma = 2\eta(\nabla \mathbf{v}_f + \nabla \mathbf{v}_f^T - \mathbf{1}/3(\nabla \cdot \mathbf{v}_f)\mathbf{I})$. Le terme de frottement, visqueux, de l'équation de Navier-Stokes 1.24 devient alors $\nabla \cdot \sigma = \eta \Delta \mathbf{v}_f$.

7. Pour une particule fluctuant librement dans un fluide à l'équilibre, le théorème de fluctuation dissipation nous assure que nous sommes toujours dans le cas de la réponse linéaire du matériau (voir section 1.2.2).

Par analogie avec les équations 1.30 et 1.31, on appelle $\tilde{\eta}$ viscosité complexe du fluide et $\tilde{G} = i\omega\tilde{\eta}$ module de cisaillement complexe. \tilde{G} est en général un nombre complexe. Sa partie réelle \tilde{G}' , le *storage modulus*, quantifie le comportement élastique du fluide considéré à la fréquence donnée. Sa partie imaginaire \tilde{G}'' , le module de perte (*loss modulus*), quantifie le caractère visqueux du fluide à la fréquence considérée (voir eq. 1.30). Un fluide qui présente un \tilde{G}' et un \tilde{G}'' non nuls est appelé fluide viscoélastique, et \tilde{G} module viscoélastique du fluide.

Il nous reste à introduire une dernière quantité, la *fonction de fluage* J . Elle est définie par une expérience de fluage, pendant laquelle une contrainte constante σ_0 est appliquée, à partir de $t = 0$, sur le matériau viscoélastique. On définit alors J par :

$$\epsilon(t) = J(t) \sigma_0 \quad (1.36)$$

Elle est reliée à G_r par la relation $1 = \int_0^t \dot{J}(t') G_r(t - t') dt'$. Cette fonction de fluage est directement déterminé grâce aux mesures de déplacement quadratique moyen, comme nous allons le voir dans ce qui suit.

Forces de Friction, Équations de Langevin

Connaissant le module viscoélastique d'un fluide, on est capable d'exprimer le terme de frottement $\nabla \cdot \tau$ dans l'équation de Navier-Stokes. L'intégration des équations de Navier-Stokes permet alors de calculer la force de friction sur la particule.

Équation de Langevin Dans le cas du fluide purement visqueux, l'expression de la force de friction dépend de l'amplitude de la vitesse, quantifiée par le nombre de Reynolds. Ce nombre sans dimension quantifie dans les fluides visqueux, le rapport entre le terme inertiel de l'équation de Navier-Stokes, $(\mathbf{v}_f \cdot \nabla) \mathbf{v}_f$, et le terme de frottement visqueux, $\nabla \cdot \sigma = \eta \Delta \mathbf{v}_f$. Pour un écoulement sur une échelle L à une vitesse v_f dans un fluide de viscosité η et de masse volumique ρ_f , le nombre de Reynolds vaut $Re = \rho_f v_f L / \eta$.

Quand $Re < 1$, on dit que le régime de l'écoulement est laminaire et la force de friction du fluide sur la particule est donné par la relation de Stokes :

$$\mathbf{F}_{fr}(t) = -k\eta\mathbf{v}(t), \quad (1.37)$$

où k est un facteur tensoriel positif, qui dépend de la géométrie de la particule et des conditions aux limites de l'écoulement, donc des interactions physicochimiques entre la particule et le fluide suspendant [Valentine et al., 2004]. Pour une sphère de rayon R et des conditions aux limites sans glissement, $k = 6\pi R \mathbf{I}$. L'expression 1.37 ci-dessus est un cas particulier de l'expression 1.9. Le régime de faible vitesse pour un fluide purement visqueux est donc déterminé par $Re < 1$. Dans le cas d'une particule micrométrique, en suspension dans l'eau, le moins visqueux de tous les fluides que nous considérerons, dont on mesure qu'elle se déplace de $1 \mu\text{m}$ en 1s , le nombre de Reynolds est de 10^{-6} . L'approximation d'écoulement laminaire autour des particules est donc en pratique toujours valable dans les systèmes colloïdaux.

On écrit, en combinant les équations 1.8, 1.25 et 1.37, l'équation de Langevin :

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (\rho_p - \rho_f) V_p \mathbf{g} - k\eta\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{ext} \quad (1.38)$$

En comparant l'énergie thermique associée à la force aléatoire $k_B T$ et la différence d'énergie potentielle de gravité sur un rayon de particule $\delta\rho V_p g R$, on peut estimer la taille de particule en dessous de laquelle la particule aura un mouvement Brownien *sensible*, qui est de $R \leq qq \mu\text{m}$.

Les résultats de la section 1.2.2 se réécrivent de la façon suivante. Le noyau mémoire s'écrit :

$$\zeta(t - t') = \zeta_0 \delta(t - t') = k \eta \delta(t - t') \quad (1.39)$$

Dans l'hypothèse où le fluide est à l'équilibre thermodynamique, les corrélations de la force sont instantanées (voir 1.16) :

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = k_{i,j} \eta k_B T \delta(t - t') . \quad (1.40)$$

Cela signifie que l'on regarde le système à une échelle de temps très grande devant le temps d'interaction des atomes du fluide avec la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, de rayon R , la formule de Stokes donne $k_{i,j} = 6\pi R \delta_{i,j}$.

Le terme inertiel $m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ est négligeable pour des échelles de temps supérieures à $\tau_{cp} = m_p / \zeta_0 = m_p / (6\pi\eta R)$. Pour une particule de $R = 1 \mu\text{m}$, en polymère, dans l'eau, $\tau_{cp} \simeq 1 \mu\text{s}$. Si l'on néglige de plus l'effet de la gravité⁸, le déplacement quadratique moyen est linéaire en temps et vaut :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2d \frac{k_B T}{6\pi\eta R} t = 2dDt \quad (1.41)$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (1.42)$$

où d est le nombre de dimensions sur lesquelles on calcule le MSD. On définit le coefficient de diffusion D d'une particule dans un fluide visqueux à l'équilibre, qui est prédit par la relation de Stokes-Einstein-Sutherland 1.42, qui est une relation de fluctuation dissipation qui relie la viscosité au coefficient de diffusion via la température.

Équation de Langevin généralisée L'équation 1.38 est l'équation de Langevin historique. Elle a été généralisée au cas des fluides viscoélastiques [Mason and Weitz, 1995] à l'équilibre. Si les vitesses sont « suffisamment faibles », au sens d'un équivalent du nombre de Reynolds défini dans chaque cas, on peut considérer la réponse linéaire du fluide à la perturbation que représente le mouvement de la particule. En comparant les équations 1.28 et 1.32, on peut exprimer la force \mathbf{F}_{fr} comme une fonction linéaire de \mathbf{v} dans un fluide viscoélastique en supposant que la formule 1.37 se généralise [Mason and Weitz, 1995] en :

$$\mathbf{F}_{\text{fr}}(t) = -k \int_{-\infty}^t G_r(t, t') \mathbf{v}(t') dt'. \quad (1.43)$$

On écrit en combinant les équations 1.8, 1.25 et 1.43, l'équation de Langevin généralisée :

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (\rho_p - \rho_f) V_p \mathbf{g} - k \int_{-\infty}^t G_r(t, t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{\text{ext}} \quad (1.44)$$

Microrhéologie

En identifiant les équations 1.8 et 1.44, on exprime la fonction de réponse ζ de la particule dans le fluide en fonction du module de relaxation des contraintes :

$$\zeta(t, t') = k G_r(t, t') \quad (1.45)$$

8. où si celle-ci n'est pas en jeu (mesure dans le plan perpendiculaire à \mathbf{g})

Cette identité 1.45 est à la base de la microrhéologie. En mesurant la fonction de réponse ζ de particules *sondes* bien définies, pour lesquelles k est connu (par exemple des sphères), on peut remonter au module viscoélastique du fluide dans lequel ces sondes sont suspendues. Comme les sondes sont micrométriques, de nouveaux horizons se sont ouverts dans la connaissance de la rhéologie des matériaux grâce à la microrhéologie. On peut étudier la rhéologie de petites entités comme les cellules, étudier les propriétés des matériaux sur des échelles de taille de l'ordre de leur structure, réduire la taille des échantillons à analyser, très pratique pour les produits difficiles à synthétiser. Il y a deux façons de mesurer ζ pour en extraire le module viscoélastique.

Microrhéologie active On peut dans un premier temps appliquer une force extérieure calibrée $\mathbf{F}_{\text{ext}}(t)$, et mesurer la réponse en position moyenne de la particule sonde, dont on déduit G_r ou une de ses transformées fréquentielles (transformée de Fourier, de Laplace, selon la façon d'exciter), à partir de l'équation 1.44 moyennée ($\langle \mathbf{f} \rangle = 0$, le terme inertiel est souvent négligeable).

$$k \int_{-\infty}^t G_r(t, t') \langle \mathbf{v} \rangle(t') dt' = \mathbf{F}_{\text{ext}}(t) \quad (1.46)$$

$$k \tilde{G}(\omega) \langle \tilde{\mathbf{r}} \rangle(\omega) = \tilde{\mathbf{F}}_{\text{ext}}(\omega) \quad (1.47)$$

La seule hypothèse que l'on doit faire sur la force aléatoire \mathbf{f} est qu'elle soit de moyenne nulle, pour extraire le module viscoélastique du matériau des mesures de microrhéologie *active*. En particulier, le fluide n'est pas supposé à l'équilibre. Si le fluide est hors équilibre (verre [Abou and Gallet, 2004], cellules vivantes [Robert et al., 2012]), les mesures actives permettent effectivement d'extraire le module viscoélastique (éventuellement instationnaire) du matériau. De plus, l'*active* mesure non seulement la réponse linéaire du matériau mais aussi, au-delà, la réponse non linéaire, si on augmente la force appliquée sur les sondes. Lors d'une expérience de microrhéologie active, il faut déterminer le régime de réponse que l'on sollicite, en faisant varier la force appliquée par exemple. Il existe de nombreuses façons de solliciter activement les sondes et le matériau. Deux types de méthodes sont principalement utilisées.

Le premier type de méthode repose sur l'utilisation d'un laser fortement focalisé qui forme un puits de potentiel local qui piège les particules diélectriques [Ashkin et al., 1986]. La force de rappel qui s'exerce sur la particule diélectrique est proportionnelle à la distance entre le centre de la particule et le centre du laser. En déplaçant le point de focalisation par rapport à l'échantillon, on peut appliquer une force, que l'on fait souvent osciller, sur la particule piégée [Abou and Gallet, 2004, Hough and Ou-Yang, 1999, Jabbari-Farouji et al., 2007]. Des variantes de l'expérience sont possibles, par exemple en corrélant le mouvement de deux particules piégées par deux lasers focalisés à une distance fixe [Hough and Ou-Yang, 2002]. Cette méthode se base sur les corrélations hydrodynamiques entre les particules, et possède un équivalent passif [Crocker et al., 2000]. Une autre variante consiste à laisser la particule fluctuer dans le potentiel fixe du laser. Cette méthode est à mi chemin entre méthodes active et passive (voir plus loin). Elle a été exploitée dans des fluides hors équilibre [Greiner et al., 2006]. Ces mesures actives par laser requièrent une calibration attentive de l'appareil de mesure dans des fluides connus, et ne peuvent sonder que localement le milieu, au point de focalisation du laser.

Le second type de mesure active utilise des particules ferro- ou paramagnétiques sur lesquelles est appliqué un champ magnétique. La plupart des expériences utilise des sondes paramagnétiques ou superparamagnétiques qui sont manipulées à l'aide d'une pièce polaire [Amblard et al., 1996, Habdas et al., 2004] ou d'un électroaimant [Bausch et al., 1998, Wang et al., 2006, Ziemann

et al., 1994]. La pièce magnétique crée un gradient de champ magnétique dans tout l'espace qui induit une force sur les particules. Cette force peut être constante en espace et en temps, non uniforme spatialement [Kollmannsberger and Fabry, 2007], oscillante temporellement dans certaines géométries [Ziemann et al., 1994]. On peut aussi utiliser les champs magnétiques pour appliquer un couple magnétique sur des objets allongés comme des aiguilles ou des filaments paramagnétiques [Cappallo et al., 2007, Wilhelm et al., 2002, 2003]. Dans ce cas, un champ magnétique oscillant ou tournant est appliqué. Cette technique a été notamment utilisée pour mesurer la rhéologie d'interfaces liquides [Anguelouch et al., 2006]. L'utilisation de la rotation d'objets allongés pour la microrhéologie est l'objet du chapitre 8. Au chapitre 9, on applique de tels champs magnétiques pour sonder les relations de fluctuation dissipation dans nos verres. Les mesures utilisant les champs magnétiques présentent l'avantage d'être non locales, ce qui permet de sonder différents environnements simultanément dans un matériau hétérogène. On ne peut faire l'économie d'une étape de calibration dans des matériaux connus.

Microrhéologie passive La seconde méthode consiste à laisser la sonde évoluer sous l'influence de \mathbf{f} , sans forçage extérieur appliqué ($\mathbf{F}_{\text{ext}} = \mathbf{0}$), et à mesurer le mouvement thermique de la sonde. En microrhéologie *passive*, on se sert des relations de fluctuation dissipation (e.g. 1.16), dans un fluide qui *doit* être à l'équilibre, pour exprimer le déplacement quadratique moyen, (ou, dans le domaine fréquentiel, sa transformée de Fourier [Mason, 2000], sa transformée de Legendre [Mason et al., 1997], le spectre de puissance [Schnurr et al., 1997]) en fonction de G_r et des quantités qui lui sont liées. En particulier, on peut réécrire les relations 1.22 et 1.23, dans le cas de sondes sphériques, en :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2d \frac{k_B T}{k} J(t) \quad (1.48)$$

$$\int_0^{+\infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = 2d \frac{k_B T}{k(i\omega) \tilde{G}(\omega)} \quad (1.49)$$

où d est le nombre de dimensions sur lequel on calcule le MSD, $k = 6\pi R$, et J est la fonction de fluage définie en 1.36. Ces relations sont appelées relations de Stokes-Einstein généralisées (GSER). Elles permettent de mesurer la rhéologie *linéaire* du fluide à partir du mouvement thermique des sondes.

Analysons le comportement du déplacement quadratique moyen dans les deux cas limites de rhéologie simple. Dans le cas d'un fluide purement visqueux, $J(t) = t/\eta$, donc le déplacement quadratique moyen est linéaire en temps (voir équation 1.41) :

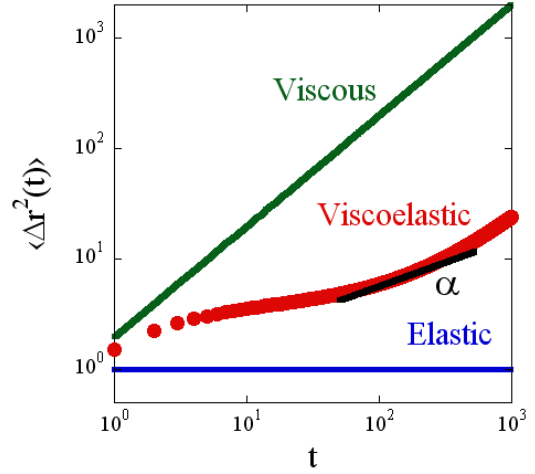
$$\langle \Delta r^2(t) \rangle_{\text{visc}} = 2d \frac{k_B T}{k\eta} t^1, \quad \int_0^{+\infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle_{\text{visc}} e^{-i\omega t} dt = 2d \frac{k_B T}{k} \frac{1}{(i\omega)^2 \eta} \quad (1.50)$$

Dans le cas d'un solide élastique, $J(t) = 1/G_0$, donc le déplacement quadratique moyen est constant en temps :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle_{\text{elast}} = 2d \frac{k_B T}{kG_0} t^0, \quad \int_0^{+\infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle_{\text{elast}} e^{-i\omega t} dt = 2d \frac{k_B T}{k} \frac{1}{(i\omega) G_0} \quad (1.51)$$

Pour un fluide viscoélastique à l'équilibre, Le déplacement quadratique moyen présente un comportement intermédiaire. La figure 1.9 présente un schéma de comportement possible. La pente logarithmique locale α du MSD caractérise le comportement du fluide. Dans un fluide

FIGURE 1.9 – Schéma de comportement du MSD pour différents fluides suspendant, en échelle log-log. En vert, un fluide visqueux pour lequel $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t$. En bleu, un solide élastique, pour lequel le déplacement quadratique moyen est constant. En rouge, un fluide viscoélastique quelconque. Le déplacement quadratique moyen montre une pente logarithmique locale $\alpha(t)$. Si $\alpha < 1$, on parle de comportement sous-diffusif. $\alpha > 1$ correspond à un comportement sur-diffusif.



viscoélastique à l'équilibre, en général, $0 \leq \alpha < 1$. Les sondes ont un comportement sous-diffusif. Mason [Mason, 2000] relie cette pente logarithmique locale au rapport des modules de conservation et de perte, quand α varie lentement, par $G''(\omega)/G'(\omega) \simeq \tan(\pi\alpha(1/\omega)/2)$. Cette pente donne donc une idée du caractère plus ou moins visqueux ou élastique du fluide.

La microrhéologie passive présente deux particularités cruciales. Dans une mesure de microrhéologie passive, il est certain que la sollicitation du fluide est faite dans le régime linéaire, car la force qui agit sur la particule provient du fluide même. On parle de *sondage délicat* du milieu. Cependant, la méthode de microrhéologie passive nécessite un fluide à l'équilibre thermodynamique pour pouvoir extraire le module viscoélastique du matériau.

Il existe différentes méthodes pour mesurer la trajectoire et le déplacement quadratique moyen de particules dans un fluide dont on veut connaître la rhéologie. On peut suivre les particules en les observant au microscope et en enregistrant leur mouvement à la caméra, c'est la méthode de vidéo-microscopie [Crocker and Grier, 1996], que nous utilisons principalement dans cette thèse. On peut également illuminer l'échantillon avec un laser et analyser la fonction d'autocorrélation de l'intensité transmise ou réfléchie, ou diffusée dans une direction donnée. C'est la diffusion dynamique de la lumière, qui peut se pratiquer pour des concentrations de sondes très faibles ou pas (Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) [Pine et al., 1988]). D'autres méthodes n'utilisant pas de sondes colloïdales entrent dans le champ de la microrhéologie à cause de l'échelle de taille sur laquelle elles sondent le matériau. C'est le cas de la microrhéologie par microscopie à force atomique par exemple.

Concluons ce paragraphe en mettant en valeur quelques unes des particularités de la microrhéologie (passive ou active) par rapport à la rhéologie conventionnelle.

- Tout d'abord la taille sur laquelle le matériau est sondée est très différente, $1 \mu\text{m}$ en microrhéologie contre 1 cm en rhéologie classique.
- Un bénéfice qui en découle est une réduction du volume de matériau nécessaire à la mesure. On passe de quelques millilitres à quelques microlitres nécessaire, ce qui peut être crucial pour les matériaux biologiques [Abou et al., 2010].
- En variant la taille des sondes, il est possible d'investiguer les matériaux complexes sur différentes échelle de taille, jusqu'à des tailles où leur structure apparaît et où ils ne sont plus homogènes [Amblard et al., 1996, Liu et al., 2006, Lu and Solomon, 2002, Valentine et al., 2001, Wong et al., 2004].

- Puisque le terme inertiel de l'équation 1.44 est négligeable pour les temps supérieurs à la microseconde, la gamme de fréquence sur laquelle les mesures rhéologiques sont possibles est considérablement étendue par la microrhéologie.
- En comparant mesures actives et passives dans des matériaux hors équilibre comme les verres et le vivant, on peut obtenir des informations sur la dynamique du système via des concepts comme la température effective, que nous avons introduite précédemment.

Nous avons dans cette section rappelé la théorie du mouvement brownien translationnel et comment celui-ci peut être utilisé pour sonder les propriétés rhéologiques des matériaux à l'échelle micrométrique. Nous allons à présent donner le plan de la thèse.

1.3 Plan de la thèse

Nous allons étudier la dynamique de suspensions colloïdales à l'approche de la transition vitreuse et au delà. Dans une première grande partie, nous nous intéressons aux hétérogénéités spatiales de la dynamique, dans différentes suspensions colloïdales de microgels mous thermosensibles. Dans un second temps, nous étudions le mouvement brownien rotationnel d'aiguilles dans le but de sonder une relation fluctuation dissipation dans une suspension de microgels vitreuse.

Dans le chapitre 2, nous présentons les suspensions colloïdales que nous utilisons. Ce sont des suspensions dont les particules sont formées de microgels d'un polymère thermosensible. Le diamètre de ces particules varie avec la température, ce qui permet contrôler *in situ* la fraction volumique des échantillons et d'étudier tout le diagramme de phase sur un même échantillon. Les particules sont déformables et peuvent s'interpénétrer, elles interagissent avec un potentiel de sphère molle. La mollesse est déterminée par la chimie des microgels. Des suspensions de deux molleses différentes ont été étudié dans cette thèse.

Dans le chapitre 3, nous présentons les appareillages expérimentaux utilisées. Nous introduisons le dispositif de vidéo-microscopie qui nous permet de résoudre la dynamique de sondes micrométriques introduites dans les systèmes que nous étudions, ainsi que la dynamique des microgels eux-mêmes. Le dispositif d'application de champ magnétique permettant de sonder une relation de fluctuation dissipation est également présenté.

Dans le chapitre 4, les algorithmes de suivi de particules développés et utilisés pour étudier les hétérogénéités de dynamique dans les suspensions de microgels sont présentés et testés.

Armés de ces outils, nous pouvons étudier les hétérogénéités de la dynamique dans les suspensions de microgels thermosensibles, quand la fraction volumique augmente, à l'approche de la transition.

Dans le chapitre 5, nous sondons la dynamique d'une suspension de microgels très mous, à l'aide de sondes car les microgels ne sont pas visibles. À l'approche de la transition puis dans le verre vieillissant, nous mettons en évidence une hétérogénéité purement spatiale de la dynamique. Il existe un ensemble d'environnements dynamiques locaux homogènes sur les temps d'observation, différents les uns des autres, distribués spatialement dans la suspension. Nous caractérisons la distribution statistique de ces environnements. La largeur de cette distribution, qui mesure l'amplitude des hétérogénéités, croît avec la fraction volumique avant la transition et reste élevée dans le verre vieillissant.

Dans le chapitre 6, nous caractérisons la dynamique moyenne d'une suspension de microgels légèrement plus durs que précédemment puis une analyse similaire à celle du chapitre 5 est menée. Les résultats obtenus sont de nature similaire. Cependant, si la majorité des environne-

ments sondés sont homogènes, il existe une petite portion d’environnements sondés hétérogènes qui semblent répartir leur dynamique entre les dynamiques les plus et les moins rapides de la distribution d’environnements.

Dans le chapitre 7, les corrélations spatiales de la dynamique de la suspension caractérisée au chapitre 6 sont sondées, en mesurant la dynamique de tous les microgels, par corrélation d’images. Des premiers résultats montrent que la dynamique est de plus en plus corrélée spatialement à l’approche de la transition, quand la fraction volumique et donc le temps de relaxation structural du système augmentent. Une longueur de corrélation est mesurée, qui croît de 0.5 à 3 diamètres de particules sur toute la gamme de fraction volumique étudiée.

Nous développons dans les chapitres suivants un dispositif qui permet de mesurer une relation de fluctuation dissipation, portant sur l’orientation d’un filament ou aiguille micrométrique répondant au champ magnétique, étant superparamagnétique, suspendu dans un fluide éventuellement viscoélastique ou une suspension de microgel.

Dans le chapitre 8, nous développons une méthode pour mesurer le mouvement brownien rotationnel des aiguilles en trois dimensions avec de la microscopie 2D, qui tire partie d’une variable angulaire tridimensionnelle. La méthode est testée dans des fluides visqueux, où elle permet d’obtenir des informations sur la géométrie des aiguilles, ainsi que dans un fluide viscoélastique, dont les propriétés rhéologiques sont caractérisées.

Dans le chapitre 9, tirant partie des travaux des chapitres 8 et 3 nous mettons en place un dispositif permettant de mesurer à la fois les fluctuations et la fonction de dissipation associée à l’orientation des aiguilles superparamagnétiques. Nous le validons dans un fluide à l’équilibre, puis nous présentons quelques premiers résultats obtenus dans une suspension de microgels thermosensibles après une trempe dans le verre.

Chapitre 2

Suspensions colloïdales thermosensibles

Dans ce chapitre, nous présentons les systèmes modèles de verre que nous utilisons dans cette thèse. Ce sont des suspensions colloïdales, qui présentent une transition vitreuse quand la fraction volumique en particules dans la suspension augmente. Les suspensions colloïdales que nous utilisons sont composées de particules molles et thermosensibles. En effet, les particules sont des microgels chimiques, un polymère réticulé gonflé d'eau, qui est le fluide suspendant de la suspension. Cette propriété seule suffit à rendre les particules déformables, elles interagissent donc avec un potentiel dit de sphère molles. De plus, l'hydrophilie du polymère change avec la température du bain, de sorte que quand la température augmente, ne serait-ce que d'1 °C, de l'eau est éjectée de la particule, le diamètre des particules diminue. Nous résumons les principaux résultats connus et utiles à cette thèse sur les suspensions de ces particules thermosensibles. Enfin, nous mesurons la dépendance en température du diamètre des principaux types de particules que nous avons utilisés.

2.1 Les suspensions colloïdales, bons verres modèles

Dans cette thèse, nous utilisons comme modèle de verre des suspensions colloïdales. Une suspension colloïdale est un mélange d'une phase continue liquide, le fluide suspendant et de composants, les colloïdes, qui sont des particules dont la taille caractéristique varie de la dizaine de nanomètres à la dizaine de microns. Du fait de leur petite taille, ces particules sont soumises à l'agitation thermique, elles sont donc animées d'un mouvement brownien. On rencontre les suspensions colloïdales partout depuis la nature jusqu'aux applications industrielles les plus poussées : des virus aux pigments des encres, des alluvions fluviales en suspension aux médicaments encapsulés, jusqu'à un certain nombre de préparations agroalimentaires, entrent dans la catégorie des suspensions colloïdales. Nous allons présenter les principales caractéristiques des colloïdes, et les raisons pour lesquelles les suspensions colloïdales sont de bons systèmes modèles pour les fluides atomiques. Les suspensions colloïdales présentent une transition vitreuse quand la fraction volumique en particules augmente. Nous présentons ici le diagramme de phase d'un type de suspensions colloïdales courant, les suspensions de sphères dures.

2.1.1 Propriétés des colloïdes

Les colloïdes sont des particules de taille nanométrique à micrométrique. On rencontre des particules colloïdales de toutes formes. Les principales formes modèles contrôlées étudiées au

laboratoire sont des formes sphériques, cylindriques (comme par exemple les virus de la mosaïque du tabac ou les nanotubes de carbones) ou en forme de disque (comme la Laponite). Dans cette thèse, nous nous intéressons principalement à des particules colloïdales de forme sphérique, ainsi qu'à des particules en forme de cylindre aux chapitres 8 et 9.

Interaction entre colloïdes

Selon leur forme, leur nature chimique et celle de leur solvant, les particules colloïdales interagissent entre elles de différentes façon. Nous résumons ici les principaux types d'interaction possibles. Les interactions entre colloïdes sont de deux sortes, attractives ou répulsives. La nature de l'interaction peut dépendre de la distance entre particules.

Les particules colloïdales utilisées au laboratoire sont presque toutes formées de polymères (polyméthylméthacrylate –PMMA, polystyrène –PS, poly-N-isopropylacrylamide –pNIPAm). Ces particules possèdent à courte distance une répulsion de type sphère dure [Hunter and Weeks, 2012], elle ne peuvent pas s'interpénétrer. Les sphères dures représentent l'un des systèmes les plus étudiés à la fois expérimentalement, depuis les travaux de Pusey [Pusey and van Megen, 1986] et numériquement, depuis les travaux de Hoover [Hoover and Ree, 1968]. Si les particules possèdent des charges en surface, il va exister un nuage de contre-ion en solution dans la suspension, entourant la particule. Les nuage de contre-ions se repoussent entropiquement, donnant lieu à une interaction répulsive entre particule à longue portée. La hauteur de la barrière de potentiel ainsi générée est proportionnelle à la charge que porte la particule, et la portée de l'interaction est inversement proportionnelle à la concentration en ions dans le fluide suspendant, dans la théorie classique du phénomène de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO). Enfin, quand la particule est déformable, comme c'est le cas pour les microgels [Fernandez-Nieves et al., 2011], les particules peuvent s'interpénétrer. À mesure que l'interpénétration croît, la répulsion entre particules augmente. Ce type d'interaction répulsive courte portée à croissance « lente » est appelée répulsion sphère molle.

Il peut également exister des interactions attractives entre particules. Par exemple, les interactions de Van der Waals entre polymères de différentes particules induisent une attraction hydrophobe entre particules (pour les particules de PMMA dans l'eau par exemple), qui peut être supérieure à l'énergie thermique, les particules adhérant les unes aux autres. Pour circonvenir cette attraction, les particules de PMMA sont recouvertes d'une brosse de polymères. Ces polymères se repoussent entropiquement, empêchant les particules de s'agréger [Antl et al., 1986, Underwood et al., 1994]. On sait également induire une interaction attractive entre particules colloïdales en dispersant dans le fluide suspendant des petits polymères dilués [Asakura and Oosawa, 1954]. L'attraction des particules colloïdales conduit à la formation de gels si la concentration en colloïdes est suffisante, qui sont des chaînes de colloïdes percolées, qui traversent le solvant et donnent à l'échantillon une rigidité, un module élastique [Trappe and Sandkühler, 2004].

Dans cette thèse nous utilisons des colloïdes qui interagissent de façon uniquement répulsive entre eux. Ces suspensions colloïdales vont former des verres à haute fraction volumique, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

Colloïdes et atomes

Une suspension colloïdale est une assemblée plus ou moins dense de nombreuses particules élémentaires en interaction les unes avec les autres et soumise à l'agitation thermique. De ce

point de vue, elle est similaire à un liquide moléculaire. Les suspensions colloïdales présentent effectivement un comportement similaire aux liquides moléculaires, elles forment elles aussi des phases liquide, cristalline et vitreuse [Pusey and van Megen, 1986]. On se sert donc des suspensions colloïdales pour modéliser les liquides moléculaires [Hunter and Weeks, 2012]. Il existe cependant des différences entre ces systèmes.

La première différence et la plus importante est la différence d'échelle de taille entre les molécules ou atomes d'un verre moléculaire et les colloïdes. Une petite molécule mesure typiquement 1 nm, les colloïdes que nous utilisons mesurent typiquement 1 μm de diamètre. On va donc pouvoir observer directement les colloïdes avec un microscope, et résoudre ainsi la dynamique à l'échelle des particules elles-mêmes, ce qui n'est pas possible pour un liquide moléculaire. Avec cette différence d'échelle de taille vient une différence d'échelle de temps. Le temps de relaxation d'un liquide moléculaire et celui d'une suspension colloïdale peu concentrée diffèrent typiquement 9 ordres de grandeurs (1 ns contre 1 s, typiquement). Les temps de relaxation sont donc beaucoup plus facilement accessibles, expérimentalement parlant, pour des suspensions colloïdales. Ces deux propriétés font des suspensions colloïdales de bons systèmes modèles pour étudier la dynamique de la transition vitreuse à l'échelle des constituants élémentaires.

Une seconde différence importante entre colloïdes et atomes tient à leur diagramme de phase, et au paramètre de contrôle pour parcourir ce diagramme. Il existe trois paramètres de contrôle possibles pour déterminer la phase dans laquelle se trouve une assemblée de particule [Liu and Nagel, 1998], la température, la fraction volumique (ou la densité) et la contrainte appliquée sur le système. Nous travaillons à contrainte nulle, l'étude du comportement sous contrainte des verres n'étant pas l'objet de cette thèse. Dans les liquides moléculaires, le paramètre de contrôle le plus facilement réglable est la température, car changer la densité du système requiert d'appliquer de très fortes pressions sur le liquide, ce qui est difficile expérimentalement parlant. Dans les suspensions colloïdales, le paramètre de contrôle le plus pratique est la fraction volumique (la température ne peut pas être fortement modifiée, car le fluide suspendant cristalliserait...). En augmentant la fraction volumique en particule on peut former des cristaux colloïdaux puis des verres colloïdaux.

Une troisième différence entre colloïdes et atomes est le comportement à temps court des particules. Dans un liquide moléculaire, les particules ont un mouvement balistique entre deux collisions avec d'autres constituants élémentaires (leur déplacement quadratique moyen à temps court est de la forme $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^2$, $t \rightarrow 0$). Dans le cas de colloïdes, les particules sont suspendues dans un fluide, et elles subissent un mouvement brownien, diffusif, à temps court avant que les interactions directes avec les particules ne jouent un rôle ($\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t$, $t \rightarrow 0$).

La dernière des différences que nous devons évoquer tient à la nature des colloïdes modèles que nous étudions, qui sont des particules sphériques en interaction répulsive exclusivement. La plupart des molécules des liquides moléculaires ont une structure tridimensionnelle complexe et des potentiels d'interaction pouvant contenir des parties attractives et des parties répulsives. Notre système modèle ne capture pas la complexité de la rotation des molécules ni ne permet d'étudier le rôle de l'attraction entre molécules.

2.1.2 Comportement statique et dynamique des suspensions colloïdales, l'exemple de sphères dures

Nous présentons dans cette section le diagramme de phase des suspensions colloïdales de sphères dures, nous présentons quelques propriétés de la dynamique moyenne de ces suspensions.

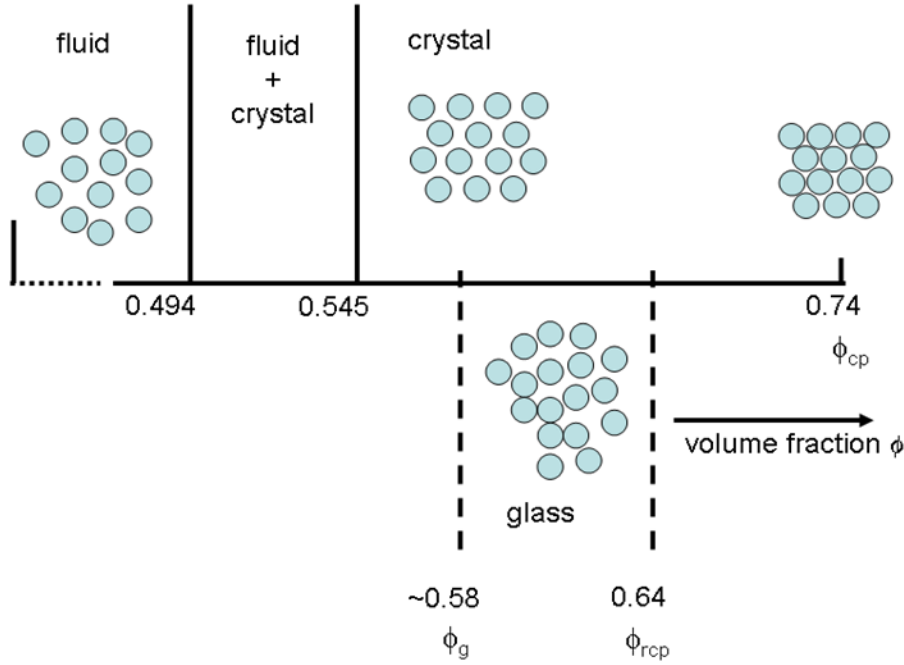
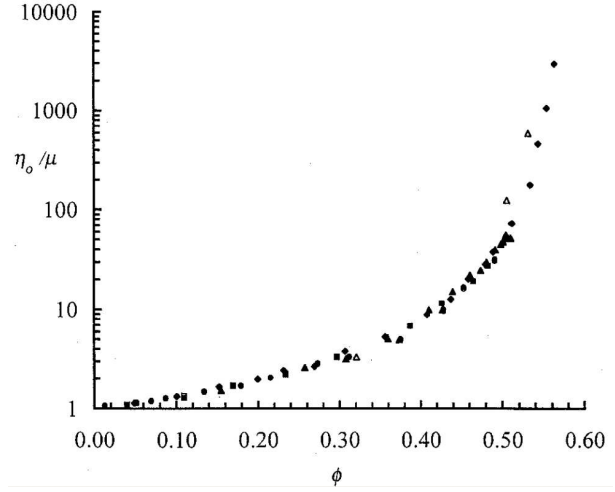


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase des sphères dures monodisperses en fonction de la fraction volumique. Quand la fraction volumique augmente, la suspension de liquide devient cristalline, avec un domaine de fractions volumiques pour lesquelles le liquide et le cristal coexistent. Le cristal existe jusqu'à la fraction maximale d'empilement cristallin $\Phi_{CP} \sim 0.74$. Quand la fraction volumique est augmentée suffisamment rapidement, et dépasse une valeur autour de $\Phi_g \sim 0.58$, on forme un verre, état désordonné et hors équilibre, jusqu'à la fraction maximale d'empilement désordonné $\Phi_{RCP} \sim 0.64$.

Diagramme de phase

La figure 2.1 présente le diagramme de phase d'une suspension de sphères dures monodisperses. Ce diagramme de phase a été prédit théoriquement pour sa partie équilibre (phase liquide et cristal), et numériquement pour sa partie hors équilibre (phase verre) [Hoover and Ree, 1968, Woodcock, 1981]. Quand la fraction volumique augmente suffisamment lentement pour que la suspension reste dans son état d'équilibre, la suspension liquide à basse fraction volumique, nucléée des cristaux qui après une zone de coexistence emplissent tout l'échantillon, et existent jusqu'à la fraction maximale d'empilement cristallin (*crystalline closed packed*), qui pour un système en trois dimensions vaut $\Phi_{CP} = 0.74$, pour un empilement hexagonal compact, par exemple. Si la fraction volumique de la suspension est augmentée rapidement (trempe), on forme aux fractions volumiques comprises entre $\Phi = 0.494$ et $\Phi = \Phi_g$ un état métastable, assimilable à un état surfondu, qui va finir par relaxer vers le cristal. Au-delà de la fraction volumique de transition vitreuse, $\Phi_g \sim 0.58$, on forme un verre, un état désordonné, hors équilibre qui ne relaxe pas vers le cristal sur plusieurs mois [Pusey and van Megen, 1986]. La valeur de Φ_g est variable, elle dépend notamment de la vitesse de trempe, elle change également quand le potentiel d'interaction s'éloigne du potentiel sphère dure. La fraction volumique maximale que l'on peut atteindre dans un verre est la fraction d'empilement désordonné compact (*random close packing*, $\Phi_{RCP} \sim 0.64$).

FIGURE 2.2 – Viscosité relative en fonction de la fraction volumique, pour différentes suspensions de particules de sphères dures. La viscosité est renormalisée par la viscosité du fluide suspendant. Ce graphique résume une décennie de mesure de viscosité. La viscosité diverge à l’approche de la transition vitreuse. Graphique reproduit de Cheng *et al.* [Cheng et al., 2002]



Même dans les suspensions de sphères dures où elle est le mieux définie, la fraction volumique d’une suspension colloïdale est très difficile à mesurer précisément [Poon et al., 2011]. De plus, le moindre changement du potentiel d’interaction, l’introduction de polydispersité dans la suspension, modifie le diagramme de phase donné en figure 2.1. Il faut donc prendre les fractions volumiques données dans cette figure comme une indication de ce qu’il se passe dans le cas idéal. Dans les situations expérimentales, les fractions volumiques bornant les différents domaines sont fortement dépendantes du système effectivement utilisé. Dans les cas où la suspension s’éloigne trop d’une suspension de sphères dures monodisperses, certaines phases sont supprimées, comme on le discute en section 2.2 pour la suspension colloïdale que nous utilisons.

Ralentissement de la dynamique à l’approche de la transition

Pour les suspensions colloïdales, notamment de sphères dures, la dynamique ralentit à l’approche de la transition vitreuse, comme pour tout matériau vitrifiant. La viscosité des suspensions de sphères dures a été mesurée en fonction de la fraction volumique par de nombreux expérimentateurs [Cheng et al., 2002, Choi and Krieger, 1986, De Kruif et al., 1985, Meeker et al., 1997, Phan et al., 1996, Segrè et al., 1995]. La figure 2.2 résume ces mesures. On observe une augmentation de la viscosité, renormalisée par la viscosité du fluide suspendant, à mesure que la fraction volumique augmente. Au prix d’une légère renormalisation de la fraction volumique mesurées dans certaines expériences, toutes les mesures tombent sur une même courbe. Aux basses fractions volumiques, la viscosité est bien modélisée par la formule d’Einstein Batchelor [Batchelor, 1977] :

$$\eta/\eta_S = 1 + 2.5 \Phi + 6.2 \Phi^2. \quad (2.1)$$

Dans cette formule, le premier terme prend en compte la dissipation supplémentaire induite par la présence des particules, et le second les interactions hydrodynamique entre particules. On se sert parfois de cette relation pour calibrer la fraction volumique de suspensions colloïdales. À plus haute fraction volumique, on peut ajuster la courbe par un certain nombre d’expressions semi-empiriques [Krieger and Dougherty, 1959, Quemada, 1978]. On associe à cette augmentation de la viscosité une augmentation du temps de relaxation de la suspension dense.

À plus haute fraction volumique, on voit se développer une élasticité de la suspension. La relaxation devient de plus en plus lente et en deux temps. Si l’on mesure la fonction de corrélation

de l'intensité diffusée par une suspension colloïdale en fonction du temps de corrélation [van Meegen and Underwood, 1993], qui est une des manière de quantifier la dynamique du système, on constate que celle-ci, qui doit décroître de 1 à 0 dans un système à l'équilibre décroît d'abord à une valeur non nulle, forme un plateau, puis décroît à 0. Ce comportement se comprend de la façon suivante. À petit temps, les particules vibrent dans un espace confiné (ce qui permet d'expliquer la première décroissance), puis sont bloquées dans leur mouvement par leurs voisines, elles passent un certain temps confinée par ces voisines (qui explique le plateau de la fonction de corrélation), enfin elles trouvent un chemin pour s'échapper de la « cage » de leurs voisines (qui explique la seconde relaxation). Cette image a été formalisée dans le cadre de la théorie de couplage des modes (MCT) [Götze and Sjögren, 1995], qui prédit qu'au delà d'une certaine fraction volumique, le temps de relaxation diverge, donc la formation d'un verre. La théorie de couplage des modes semble capturer quantitativement relativement bien ces phénomènes, tant que la fraction volumique en particule est raisonnable [van Meegen and Underwood, 1993, Van Meegen and Underwood, 1994]. Elle sous-estime cependant la fraction volumique à partir de laquelle la transition vitreuse a lieu, car elle néglige certains phénomènes comme des mouvements collectifs de grande échelle.

Grâce aux suspensions colloïdales, on est également capable de visualiser la dynamique de chaque particule, donc de visualiser les hétérogénéités de dynamique dans la suspension, comme cela a été démontré en imageant les particules au microscope confocal [Kegel and van Blaaderen, 2000, Weeks et al., 2000]. Nous allons nous servir intensivement de cette propriété dans la thèse.

Nous avons montré que les suspensions colloïdales sont de très bons systèmes modèles pour étudier la transition vitreuse. Nous présentons dans ce qui suit les colloïdes que nous utilisons dans cette thèse, les microgels de pNIPAm.

2.2 Une suspension colloïdale thermosensible

Dans cette section, les microgels thermosensibles de pNIPAm sont brièvement présentés. Nous décrivons la synthèse des particules de microgels, leur structure, et leurs interactions.

2.2.1 Microgel chimique thermosensible de pNIPAm

Un microgel est une particule de taille micrométrique composée d'un gel chimique [Saunders and Vincent, 1999], c'est-à-dire d'un polymère réticulé gonflé par son solvant [Shibayama and Tanaka, 1993]. Les particules que nous utilisons sont formées du polymère poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAm), réticulée avec l'agent réticulant BIS (N-N'-méthylènebisacrylamide), et le solvant que nous utilisons est l'eau. Le gel de pNIPAm fait partie de la famille des gels répondant à un stimulus (*stimuli responsive gels*). Ces gels changent de taux de gonflement quand un paramètre de contrôle (comme la température, le pH ou la concentration en ions dans le solvant, l'illumination, le solvant) varie [Shibayama and Tanaka, 1993]. Les gels de pNIPAm dans l'eau sont *thermosensibles* [Hirokawa and Tanaka, 1984], ils gonflent quand la température diminue. Le diamètre des particules de pNIPAm va donc décroître avec la température. On peut donc contrôler la fraction volumique d'une suspension de ces particules en changeant la température.

Si la dynamique de gonflement et de dégonflement d'un gel macroscopique est relativement lente¹, elle dépend cependant de la taille du gel [Tanaka and Filmore, 1979], comme le carré

1. le gonflement et le dégonflement d'un gel millimétrique de pNIPAm après un saut de température possède

de son diamètre, de sorte qu'on peut estimer qu'un microgel de pNIPAm d'une taille micrométrique gonfle et dégonfle quand la température change en des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde à la seconde [Fernandez-Nieves et al., 2011].

Les microgels de pNIPAm forment donc des suspensions dans l'eau dont on peut contrôler la fraction volumique par un paramètre de contrôle extérieur simple, la température, et qui répondent extrêmement vite à ce paramètre de contrôle. Ils sont donc particulièrement adaptés à l'étude de la transition vitreuse.

La synthèse des particules de pNIPAm est réalisée généralement par polymérisation par émulsion sans surfactant (*surfactant free emulsion polymerisation*, SFEP) [Goodwin et al., 1973, Pelton and Chibante, 1986]. Une collaboration a été développée entre l'équipe de Bérengère Abou et le laboratoire COMPASS, une organisation en cotutelle entre l'industriel Rhodia, spécialisé dans la formulation chimique de produits et matériaux, l'University of Pennsylvania et le Centre National de la Recherche Scientifique, localisé à Bristol, Pennsylvannie, USA. Dans le cadre de cette collaboration, le physicien et chimiste Ahmed Al-Sayed a synthétisé pour nous les particules de pNIPAm qui sont utilisées dans cette thèse. Plusieurs synthèses ont été réalisées, donnant lieu à différents type de particules que nous décrivons en détail en 2.4. Le protocole général qu'il a suivi pour synthétiser les particules est le suivant décrit dans [Colin et al., 2011]. Une certaine quantité d'agent réticulant BIS (N,N'-Méthylènebisacrylamide, Polysciences, Inc.), de monomère de NIPA (N-isopropylacrylamide, Polysciences, Inc.), et d'eau déionisée sont chargées dans un ballon tricol équipé d'un agitateur, un thermomètre et d'un injecteur de gaz. Le mélange est remué et chauffé à 82 °C. On fait buller de l'azote sec pendant 10 min pour éliminer l'oxygène dissous. Une solution aqueuse de l'initiateur de la polymérisation (Ammonium Persulfate, APS) est ajoutée au mélange pour démarrer la polymérisation. Le mélange est remué en continu à 82 °C pendant un certain temps (de l'ordre de 30 min), puis on le laisse refroidir à la température de la pièce. Les particules ainsi formées sont centrifugées et resuspendues dans l'eau déionisée plusieurs fois pour éliminer les monomères n'ayant pas réagit, les homopolymères non réticulés, et les sels.

Diamètre de microgels

Décrivons à présent la dépendance précise en température du diamètre des particules de pNIPAm. Le polymère de pNIPAm seul est en bon solvant dans l'eau pour les basses températures, en dessous de sa température critique inférieure de solubilité (*lower critical solution temperature*, LCST), $T_{LCST} = 32\text{ °C}$ [Schild, 1992]. Au delà de cette température, il devient hydrophobe, et une suspension de chaînes de pNIPAm dans l'eau démixe [Heskins and Guillet, 1968]. On montre en figure 2.3-(a) la formule chimique du pNIPAm. Cette molécule présente des parties hydrogénocarbonées hydrophobes et une fonction amide capable de partager des liaisons hydrogènes avec l'eau. La transition hydrophobe – hydrophyle du polymère est d'origine entropique. Les liaisons hydrogènes sont fortement dirigée en dessous de la LCST [Tamai et al., 1996]. Quand la température augmente, cet alignement fort devient moins probable à cause de l'agitation thermique, l'interaction molécule d'eau – pNIPAm devient donc plus répulsive, générant la transition hydrophile – hydrophobe [Heskins and Guillet, 1968, Saunders and Vincent, 1999]. Cette transition est réversible [Saunders and Vincent, 1999].

Cette transition se reflète dans le comportement des microgels de pNIPAm réticulés, dont un schéma est présenté en figure 2.3-(b). Ce schéma est tiré des résultats de nos mesures de rayon,

des temps caractéristiques entre une minute et 10 heures, en fonction de la densité de réticulant dans le gel [Shibayama and Nagai, 1999]

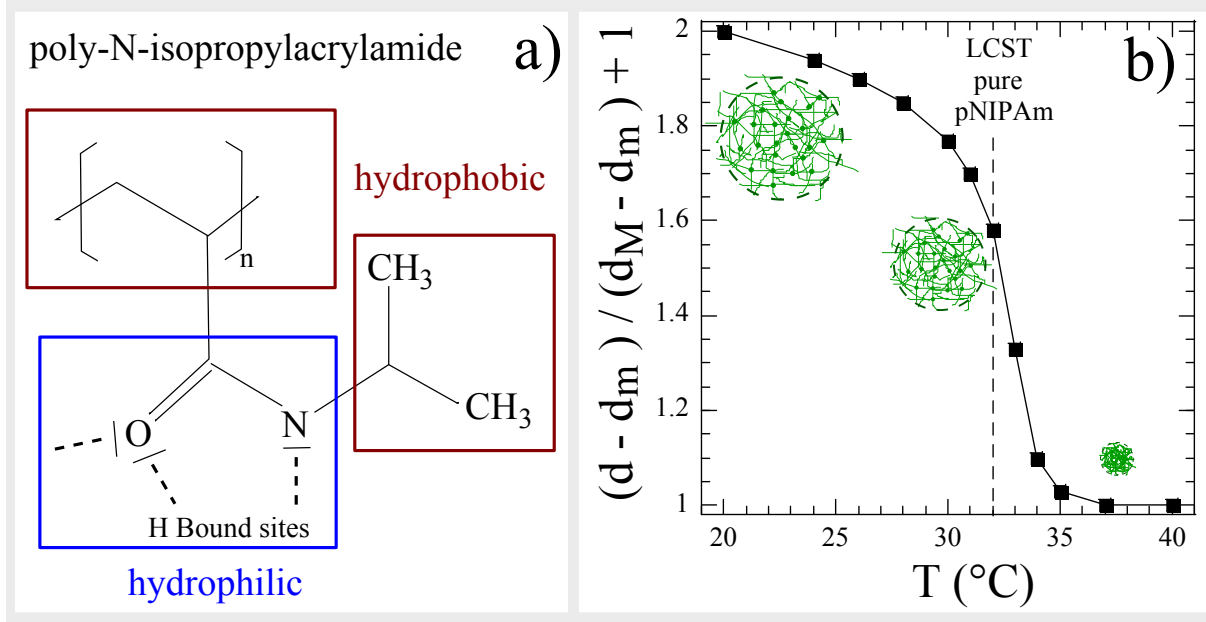


FIGURE 2.3 – (a) Molécule de pNIPAm. Elle est composée d’une chaîne carbonée et de groupe-ment isopropyl hydrophobes, et d’une fonction amide hydrophile, offrant 3 sites possibles pour des liaisons hydrogènes. (b) Schema du diamètre (renormalisé par le diamètre maximum (d_M pris arbitrairement à $T = 20^\circ\text{C}$) et le diamètre minimum d_m à $T > 35^\circ\text{C}$) en fonction de la température, inspiré des résultats des figures 2.7 et 2.8. Le diamètre du microgel réticulé décroît lentement avec la température. Après la LCST (voir texte) du polymère seul, le diamètre des particules décroît abruptement, ce qui marque l’expulsion de l’eau hors du microgel. Des schémas des microgels illustrent le phénomène.

présentées en figure 2.7 et 2.8. Avant $T = 32^\circ\text{C}$, le diamètre des particules décroît lentement, depuis sa valeur complètement gonflée à basse température (notée d_M) avec la température. Les particules sont gonflées par l’eau. Après $T = 32^\circ\text{C}$, le rayon décroît fortement en quelques degrés, avec une décroissance la plus rapide aux alentours de $T = 33^\circ\text{C}$. Une grande partie de l’eau est éjectée des particules de pNIPAm. Au delà de $T = 35^\circ\text{C}$, le diamètre est constant, à sa valeur complètement effondrée (notée d_m). La particule prend la forme d’un globule hydrophobe [Stieger et al., 2004b].

Pour des particules composées uniquement de pNIPAm pur et de réticulant, le paramètre important, autre que T , qui gouverne les propriétés des particules est la fraction d’agent réticulant dans la particule [Senff and Richtering, 2000]. Elle gouverne, entre autres, le rapport entre le diamètre des microgels dans l’état complètement gonflé et le diamètre dans l’état complètement effondré (d_M/d_m), qui est d’autant plus grand que la fraction de réticulant est faible [Senff and Richtering, 2000]. La densité polymérique à l’intérieur du microgel est donc d’autant plus faible que le taux de crosslinker est faible. Cette fraction en réticulant gouverne également la vitesse à laquelle le gel de pNIPAm gonfle et dégonfle [Shibayama and Nagai, 1999], qui est d’autant plus faible que le degré de réticulation est grand. Nous précisons les autres effets de la fraction de réticulant dans la section suivante.

Notons finalement que nous sommes ici concernés par des microgels de pNIPAm seuls. Il est

possible de synthétiser des particules thermosensibles à la chimie plus complexe (par exemple en ajoutant un copolymère comme l'acide poly-vinylacétique [Hoare and Pelton, 2004]). Dans ce cas, les particules sont susceptibles d'être sensibles à d'autres stimuli, comme le pH de la solution [Fernandez-Nieves et al., 2011], ce qui complexifie le diagramme de phase.

Nous allons maintenant décrire la structure et les interactions de nos microgels de pNIPAm réticulés.

2.2.2 Structure des particules de pNIPAm

La structure des particules de pNIPAm a été étudiée en diffusion des neutrons aux petits angles [Crowther et al., 1999, Saunders, 2004, Stieger et al., 2004b]. En dessous de la température d'effondrement des microgels, on observe une structure de gel polymérique gonflé, tandis qu'au delà on mesure des propriétés de diffusion caractéristique d'un globule sphérique de polymère homogène [Crowther et al., 1999]. L'augmentation de la densité de réticulant dans le gel semble le rendre plus rigide (les fluctuations thermiques du réseau sont plus faibles [Kratz et al., 2001, Saunders, 2004]). La densité de polymère dans les états gonflés semble assez homogène au centre de la particule [Stieger et al., 2004b], puis il existe une couche en bordure de la particule dans laquelle la densité de polymère diminue, quand les particules sont synthétisées par la méthode SFEP. La densité de réticulant semble suivre un schéma similaire [Saunders, 2004]. Il ressort de ces études un schéma de la structure de la particule où la particule a une composition homogène en son centre et une forme plus « dendritique » sur une fine couche dans sa périphérie.

2.2.3 Interaction entre particules de pNIPAm

Nous présentons à présent la façon dont les particules de pNIPAm interagissent quand elles sont en solution dans l'eau.

Au delà de $T = 32^\circ\text{C}$, les particules étant hydrophobes, le potentiel d'interaction entre les particules est attractif à longue portée, avec une répulsion courte portée [Wu et al., 2002, 2003], ce qui conduit à une séparation de phase entre les colloïdes et le fluide suspendant.

En deçà de $T = 32^\circ\text{C}$, le potentiel d'interaction entre les colloïdes est un potentiel de type sphères molles. Il a été mesuré pour des microgels très similaires aux nôtres par Han *et al.* [Han et al., 2008], suivant une méthode mise au point par Crocker et Grier [Crocker and Grier, 1994], qui se sert de la fonction de distribution de paire des particules en suspension modérément diluée pour évaluer le potentiel d'interaction, via la distribution de Boltzmann, et améliorée pour mesurer les potentiels d'interaction à courte portée [Baumgartl and Bechinger, 2005, Polin et al., 2007]. Nous reportons en figure 2.4 les potentiels d'interaction mesurés pour deux températures différentes, $T = 24^\circ\text{C}$ et $T = 30^\circ\text{C}$. Le potentiel d'interaction entre particules est répulsif à ces températures, quand la distance entre particule est plus petite que leur diamètre et qu'elles s'interpénètrent. Cette répulsion est relativement faible au début de l'interpénétration puis augmente fortement pour des distances de l'ordre de 75% du diamètre. Le potentiel d'interaction est quasi nul pour des distances plus grandes que le diamètre des particules, ce qui reflète l'absence d'interactions longue portée dans ce système où la charge portée par les particules de microgel est faible, comme pour nos particules. Le potentiel d'interaction des particules est un potentiel d'interaction de type sphères molles. Il est à noter que l'amplitude de la répulsion change peu en fonction de la température, si l'on normalise la distance interparticulaire par le diamètre des particules. Les particules changent donc peu de potentiel d'interaction quand la température varie.

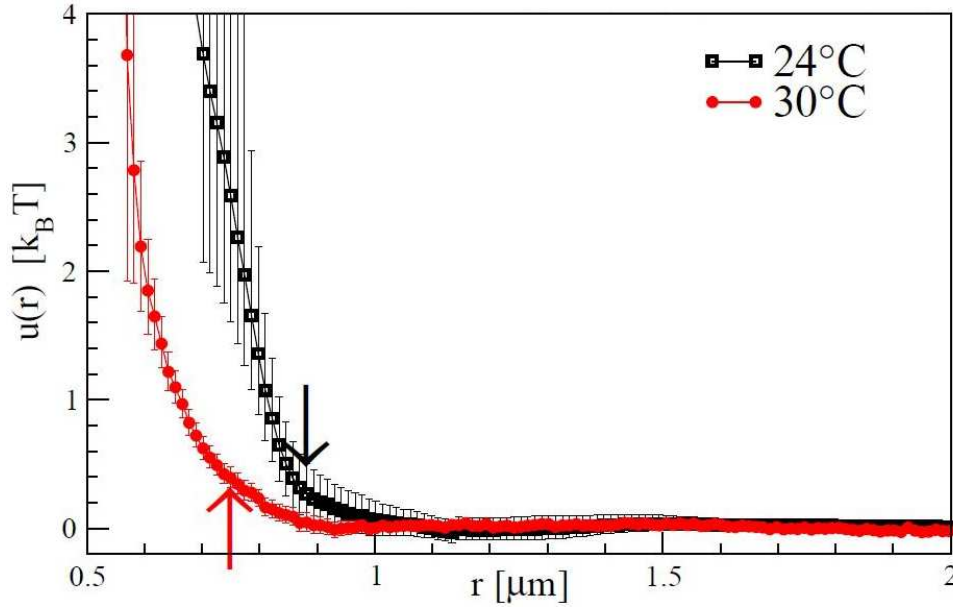


FIGURE 2.4 – Le potentiel d’interaction de pair $u(r)$ de microgels de pNIPAm à 24 °C (\square) et à 30 °C (\circ). Les flèches indiquent les diamètres hydrodynamiques correspondant, mesurée en diffusion dynamique de la lumière. Reproduit de Han *et al.* [Han *et al.*, 2008], avec la permission de A. Alsayed.

Nordstrom *et al.* ont étudié la compression des particules de pNIPAm (de densité de réticulant inconnue) sous centrifugation [Nordstrom *et al.*, 2010b]. Ils ont été ainsi capables de mesurer un module élastique des particules entre $T = 16^\circ\text{C}$ et $T = 22^\circ\text{C}$, supposant une interaction *ad hoc*, Hertzienne à petite déformation, entre les particules. Dans ce domaine de température, le module élastique croît entre 10 et 50 Pa, suggérant un potentiel d’interaction plus élevé quand la température augmente dans ce domaine de températures.

La densité de réticulant dans le microgel doit être un paramètre important pour contrôler le potentiel d’interaction entre particules. Des mesures de modules élastiques de suspensions concentrées de microgels de différentes densités de réticulant [Senff and Richtering, 2000] suggèrent que le potentiel d’interaction interparticulaire augmente quand la densité en réticulant augmente. De fait, plus la particule est réticulée, moins elle est déformable, et plus la densité polymérique dans la particule est faible, ce qui se traduit par un durcissement du potentiel d’interaction, qui se rapprochera du potentiel de sphère dure.

Enfin, il nous reste à parler du comportement des particules lors de l’augmentation de la fraction volumique. Des études de diffusion des neutrons aux petits angles ont montré que les particules de pNIPAm se compriment quand la fraction volumique en particules augmente [Stieger *et al.*, 2004a], à partir de fractions volumiques assez basses, de l’ordre de $\Phi \simeq 0.3$. Le taux de compression ne semblait pas dépendre de la densité de réticulant. La fraction volumique d’une suspension de pNIPAm n’est donc pas une quantité facile à définir et à mesurer, ce qui oblige à avoir recours à des concepts comme la fraction volumique effective [Senff and Richtering, 1999], qui est le produit de la densité en nombre de particules par le volume des particules en suspension diluée.

Les particules de pNIPAm sont donc des particules dont le diamètre dépend fortement de la température, qui s'adaptent quasi-instantanément aux changements de température, ce qui permet d'ajuster la fraction volumique de la suspension. On fait ainsi des trempes en température équivalent à des trempes en fraction volumique pour former des verres. Comme le diamètre des particules varie réversiblement, quand on varie réversiblement la température, on peut étudier tout le diagramme de phase sur un même échantillon. En dessous de la température LCST du polymère, les microgels interagissent avec un potentiel d'interaction de type sphère molle. Les suspensions colloïdales de microgels thermosensibles, des suspensions colloïdales de sphères molles, sont donc de bons systèmes modèles pour l'étude de la transition vitreuse.

2.3 Propriétés de suspensions de sphères molles répulsives

Dans cette section, nous présentons les propriétés connues des suspensions colloïdales de sphères molles. Leur comportement est comparé au comportement du système de référence pour les suspensions purement répulsives, les suspensions colloïdales de sphères dures.

2.3.1 Diagramme de phase, liquide, cristal et verre

Dans ce paragraphe, nous abordons d'abord la question de la définition et du sens de la fraction volumique en particules pour une suspension de particules pouvant s'interpénétrer, puis nous décrivons le diagramme de phase pour de telles suspensions.

Comme nous l'avons déjà évoqué ci-dessus, les particules de microgel étant molles, elles peuvent s'interpénétrer, ce qui pose problème pour définir la fraction volumique en particule dans la suspension. Certains auteurs voulant déterminer le diagramme de phase de suspensions thermosensibles préfèrent ne pas définir de fraction volumique, et dressent leur diagramme de phase dans un plan concentration polymérique – température [Huang and Hu, 2007, Wu et al., 2002].

La première façon de mesurer la fraction volumique en microgels, inaugurée par Senff *et al.* [Senff and Richtering, 1999], consiste à mesurer à différentes températures la viscosité de suspensions diluées, dont on connaît les concentrations en polymères (c), proportionnelle au nombre de particules par unité de volume dans la suspension ($n \propto c$). On utilise ensuite la formule d'Einstein Batchelor (éq. 2.1), pour déterminer à chaque température une fraction effective Φ_{eff} , proportionnelle à c , $\Phi_{eff}(T, c) = k(T)c = k'(T)n$. Si la constante de proportionnalité varie comme le diamètre des particules au cube, $k(T) = \kappa d^3(T)$, la fraction volumique $\Phi_{eff}(T, c) = \kappa d^3(T)c = \kappa' d^3(T)n$ est dans le régime dilué une véritable fraction volumique. On détermine ainsi une constante κ . Pour déterminer la fraction volumique de la suspension concentrée que l'on a diluée pour faire les mesures, on suppose que $\Phi_{eff}(T, c) = \kappa d^3(T)c$ reste valable aux grandes concentrations. Du fait de la compression et de l'interpénétration des particules dans les suspensions concentrées [Stieger et al., 2004a], cette approximation n'est pas valide. Les diagrammes de phase des suspensions de sphères molles tracés en utilisant cette fraction effective s'étendent jusqu'à $\phi_{eff} = 1$ et même au delà [Fernandez-Nieves et al., 2011, Senff and Richtering, 2000, Sessoms et al., 2009, Sierra-Martin and Fernandez-Nieves, 2012], ce qui reflète des particules en contact, comprimées et déformées dans la suspension.

Le diagramme de phase d'une suspension de particules de pNIPAm peu chargées quasi-monodisperses est de même nature que le diagramme de phase des suspensions de sphères dures.

Quand la fraction volumique effective augmente, soit en diminuant la température, soit en augmentant la densité numérique en particules, la suspension passe d'une phase liquide à une phase cristalline [Alsayed et al., 2005, Byul Debord and Lyon, 2003, Debord and Lyon, 2000, Lyon et al., 2004]. Si on augmente fortement et rapidement la fraction volumique effective on forme un verre colloïdal [Colin et al., 2011, Purnomo et al., 2008, Senff and Richtering, 1999, Sessoms et al., 2009, Yunker et al., 2009]. La dynamique de la suspension liquide ralentit fortement à l'approche de la transition vitreuse, comme on l'observe dans de nombreux autres systèmes vitreux [Senff and Richtering, 1999].

Les fractions volumiques effectives de transition entre phases sont différentes des fractions des transitions dans les sphères dures, et dépendent du potentiel d'interaction entre les microgels, ainsi que de la polydispersité de la suspension. Nous analysons ces effets dans ce qui suit.

2.3.2 Effets connus de la mollesse

Quand la dureté des particules diminue, les fractions volumiques effectives auxquelles les transitions ont lieu croissent [Sierra-Martin and Fernandez-Nieves, 2012, Stieger et al., 2004a]. Du point de vue des simulations numériques, il a été avancé que le comportement dynamique de liquides moléculaires de sphères molles répulsives pouvait être calqué sur le comportement des sphères dures, dans le régime des basses pressions en changeant la température [Ramirez-Gonzalez et al., 2011, Xu et al., 2009], cependant à haute pression, ce qui équivaut à la haute fraction volumique des suspensions colloïdales, des différences sont observées [Xu et al., 2009]. Une étude expérimentale menée sur des particules de microgels ioniques contenant très peu de réticulant a montré la disparition de l'état cristallin pour des particules interagissant de façon très molle [Sierra-Martin and Fernandez-Nieves, 2012]. De plus la croissance des temps de relaxation dans des microgels ioniques similaires change de dépendance en fraction volumique, de « fragile » à « fort », quand on change le degré de réticulation des particules : plus les particules colloïdales sont molles, plus le comportement sera proche du comportement de verre fort [Mattson et al., 2009], ce qui suggère que le nombre de configurations accessibles est plus important à une fraction volumique donnée, pour des sphères molles.

2.3.3 Effet de la polydispersité

La polydispersité des suspensions affecte également le diagramme de phase des suspensions colloïdales. La polydispersité d'une suspension colloïdale mesure la distribution des tailles des particules. Pour des particules sphériques, on la mesure grâce à l'écart-type de la distribution de diamètre des particules :

$$\pi_d = \sqrt{\frac{\langle (d - \langle d \rangle)^2 \rangle}{\langle d \rangle^2}}. \quad (2.2)$$

L'effet principal de la polydispersité est d'introduire un désordre structural dans la suspension, qui a pour conséquence de défavoriser la structure cristalline, si bien que la cristallisation peut être supprimée. Yunker *et al.* ont étudié l'effet de l'introduction de polydispersité dans une suspension de microgels de pNIPAm [Yunker et al., 2010], en mélangeant de particules de différentes tailles. La formation du cristal est éliminée à partir d'une polydispersité de $\pi_d = 6\%$ (3% de particules de $1.09 \mu\text{m}$ dans un ensemble de particules de $1.55 \mu\text{m}$). D'un point de vue théorique, le diagramme de phase d'équilibre de sphères molles polydisperses modèles, dont le potentiel d'interaction varie comme $V(r) \propto 1/r^{12}$ (assez proche du potentiel de la figure 2.4), a été étudié par simulation

Monte Carlo [Cammarota et al., 2010, Fernández et al., 2007]. La transition liquide cristal est repoussée aux plus grandes fractions volumiques quand la polydispersité augmente. Pour des polydispersités $\pi_d \gtrsim 20\%$, un système inhomogène est trouvée comme état d'équilibre, dont la nature est sujette à débat, soit solide amorphe inhomogène [Fernández et al., 2007], soit formée de deux phases, un solide cristallin et un amorphe, séparées [Cammarota et al., 2010]. En simulant une dynamique moléculaire des particules, il est montré que la transition vitreuse² a lieu avant la cristallisation pour des polydispersités $\pi_d > 10\%$. Notons que, dans ces articles, le diagramme de phase est étudié en faisant varier le rapport température – force du potentiel d'interaction, à densité fixe, puis extrapolé à toutes densités par des arguments d'échelle.

Les simulations numériques d'assemblées de particules bi-disperses interagissant avec un potentiel Lennard-Jones (20% en nombre de particule de taille 0.88, 80% de particules de taille 1, polydispersité $\pi_d \simeq 5\%$) ne montrent pas de phase cristalline. Le système est dans un arrangement amorphe pour toutes les températures et toutes les concentrations [Kob and et al., 1997]. On peut avec ce genre de système étudier le ralentissement de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse, sans que la cristallisation ne vienne parasiter l'étude.

L'effet de la polydispersité a été plus abondamment étudié sur les systèmes de sphères dures. Les principaux résultats sont les suivants. La fraction volumique à laquelle la transition liquide – cristal a lieu augmente avec la polydispersité, il existe une polydispersité critique au delà de laquelle le cristal unique (mono-cristal) n'est plus stable à aucune fraction volumique [Bartlett and Warren, 1999]. Un diagramme de phase théorique des phases d'équilibre a été tracé par Fasolo et al. [Fasolo and Sollich, 2004]. Au delà de $\pi_d \gtrsim 7\%$, le mono-cristal n'est stable à aucune fraction volumique. Les phases d'équilibre alléguées sont de multiples cristaux séparés. La nature précise des phases d'équilibre est cependant disputée [Fernández et al., 2007]. La polydispersité exacte pour laquelle le mono-cristal n'est plus stable dépend de la forme exacte de la distribution [Fasolo and Sollich, 2004], mais elle tourne autour de 6–8%, pour des distributions triangulaire, de Schultz [Fasolo and Sollich, 2004] et gaussienne [Moriguchi et al., 1993, Pusey et al., 2009]. Des simulations numériques de sphères dures polydisperses ont montré que le temps de nucléation du cristal à une fraction volumique donnée croît de plusieurs ordres de grandeur quand la polydispersité augmente [Pusey et al., 2009], ce qui facilite considérablement l'obtention de phases liquides métastables. On peut relier ce fait à l'augmentation de la barrière d'énergie libre pour la nucléation de cristaux avec la polydispersité, calculée par Auer et Frenkel [Auer and Frenkel, 2001]. Notons que pour des polydispersités plus grandes que $\pi_d \sim 7\%$, à haute fraction volumique, les états liquides sont hors équilibres, donc vitreux [Fasolo and Sollich, 2004, Sear, 1998].

En conclusion, la formation de mono-cristaux est supprimée par la polydispersité, pour $\pi_d > 6 - 10\%$ (selon les détails du système considéré). La polydispersité induit également une augmentation du temps de vie des phases métastables, quand le système cristallise. D'un point de vue pratique, un système suffisamment polydisperse ($\pi_d > 6 - 10\%$), on peut observer et étudier une transition liquide – verre, sans cristallisation parasite. C'est pourquoi nous utilisons des suspensions de sphères molles fortement polydisperses pour étudier la transition vitreuse.

2.3.4 Quelques résultats concernant la transition vitreuse des sphères molles

Dans cette section, nous résumons quelques résultats obtenus précédemment à cette thèse dans des suspensions de microgels, lors de l'étude de la transition vitreuse.

2. définie par le temps de relaxation atteignant 10^6 fois sa valeur dans un système dilué

Tout d'abord, il faut mentionner que les suspensions de pNIPAm monodisperses sont parfaitement adaptées à l'étude de la cristallisation des suspensions colloïdales [Debord et al., 2002, Hellweg et al., 2000, Lyon et al., 2004], ainsi qu'à l'étude du phénomène inverse, la fusion de cristaux colloïdaux [Alsayed et al., 2005, Han et al., 2008].

Certains aspects de la transition vitreuse ont été étudiés grâce à des suspensions de microgels de pNIPAm. Les premiers travaux portent sur la croissance des temps de relaxation de suspensions de pNIPAm quand la fraction volumique augmente, mesurée grâce à des mesures de rhéologie macroscopiques [Senff and Richtering, 1999, 2000]. Nous présentons ici certains de ces résultats, qui sont pertinents pour notre étude.

Zhang *et al.* [Zhang et al., 2009] ont étudié des suspensions bi-disperses de microgels de pNIPAm en deux dimensions. Ils étudient la structure statique de la suspension en fonction de la fraction surfacique, à travers la fonction de corrélation de paire $g(r)$ (probabilité de trouver une particule en r , quand une particule se trouve en 0). La hauteur du premier pic de $g(r)$ (qui est proportionnelle à la largeur de la distribution des distances entre premiers voisins) exhibe un maximum en fonction de la fraction surfacique. Ce maximum est interprété comme un marqueur de la transition de jamming des particules ($\Phi_j = 0.85$). Le ralentissement de la dynamique est également étudié [Zhang et al., 2009]. Le temps de relaxation le plus long diverge dans le système bidimensionnel, de façon intéressante à une fraction surfacique proche de Φ_j .

Yunker *et al.* [Yunker et al., 2009] étudient la dynamique de vieillissement du même système bidimensionnel après une trempe en température équivalente à une trempe en fraction volumique, d'un état liquide à un état bloqué. Le mécanisme de vieillissement mis en évidence est une suite de réarrangements irréversibles, qui sont des mouvements de grandes amplitudes impliquant un grand nombre de particules. Plus le temps passe plus le nombre de réarrangements diminue, et plus le nombre de particules incluses dans un réarrangement augmente. Ces réarrangements s'accompagnent du développement d'un ordre hexagonal à courte portée (une particule tend à avoir 6 voisins disposés sur un hexagone de plus en plus régulier) dans la suspension bi-disperse en deux dimensions.

Chen *et al.* [Chen et al., 2010, 2011] mesurent les propriétés vibrationnelles du même système bi-disperse bidimensionnel, dans le cas d'un système au delà de la transition de jamming, que l'on laisse équilibrer. Ils observent un grand nombre de modes de vibration basse fréquence, courant dans les systèmes vitreux, appelé « boson peak ». Ces modes de vibration ont une structure spatiale quasi-localisée. La vibration, pour un mode donné, implique un grand nombre de particules vibrant suivant une onde plane, ainsi que quelques particules dont la vibration est beaucoup plus ample, dont la localisation est appelée points mous (« soft spots ») [Chen et al., 2010]. Les lieux de forte vibration de ces modes quasi-localisés sont les sites sur lesquels les réarrangements de structure ont lieu [Chen et al., 2011]. Ce travail suggère que les particules se réarrangent dans ces « soft spots », qui seraient des points de faiblesse structurale du matériau.

Ces trois travaux se focalisent fortement sur les liens entre structure et dynamique dans un matériau vitreux, et sur la notion de réarrangement (le mouvement de particules sur une distance au moins comparable à son diamètre) et ses causes possibles. Nous présentons à présent deux études qui s'intéressent aux hétérogénéités de la dynamique et aux corrélations de la dynamique des particules en fonction de la fraction volumique effective de la suspension de sphères dures, à l'approche de la transition vitreuse.

Sessoms *et al.* [Sessoms et al., 2009] étudient la dynamique d'une suspension colloïdale de pNIPAm, dans un échantillon tridimensionnel, sur tout le diagramme de phase de la suspension. La diffusion dynamique de la lumière (DLS) résolue en temps et en espace [Duri et al.,

[2009] permet de mesurer la dynamique du système localement et globalement. Quand la fraction volumique de la suspension augmente, Sessoms *et al.* [2009] mesurent un ralentissement de la dynamique et une augmentation de ses fluctuations temporelles, la dynamique étant de plus en plus corrélée spatialement. La longueur de corrélation dynamique, de l'ordre de la taille de l'échantillon (elle est millimétrique, pour des particules de ~ 100 nm de diamètre), croît avec la fraction volumique jusqu'à atteindre la taille de l'échantillon, puis décroît avec Φ . Le résultat le plus inattendu de cette expérience est l'existence de corrélations de la dynamique de l'ordre de la taille de l'échantillon.

Nordstrom *et al.* [Nordstrom *et al.*, 2010a, 2011] étudient la dynamique et ses hétérogénéités temporelles dans un système de pNIPAm sous cisaillement. Ils mesurent les corrélations spatiales de la dynamique dans ce cas. La longueur sur laquelle la dynamique est corrélée spatialement dépend comme une loi de puissance (d'exposant fixe) du taux de cisaillement. Quand Φ augmente, cette longueur croît à l'approche d'une fraction volumique seuil, interprétée comme la fraction de jamming, $\Phi = 0.64$, puis diminue au delà. Enfin, ce travail permet d'établir une relation en loi de puissance entre la taille des domaines de dynamique corrélés et le temps de relaxation sous cisaillement.

Nous avons présenté les particules de microgels de pNIPAm, qui sont des particules colloïdales de sphères molles thermosensibles, dont les suspensions, dans le cas de particules polydisperses, sont idéales pour l'étude de la transition vitreuse. Nous avons également présenté les quelques études pertinentes pour cette thèse d'aspect de la transition vitreuse, étudiée grâce au microgels de pNIPAm. Nous allons maintenant mesurer les propriétés des systèmes spécifiques utilisés pendant cette thèse.

2.4 Mesure du diamètre

Pour mesurer le diamètre des particules de pNIPAm des différentes suspensions synthétisées par nos collègues américains, nous avons recours à la diffusion dynamique de la lumière [Berne and Pecora, 2000]. Deux difficultés se présentent à nous au cours de cette mesure. Premièrement les particules de pNIPAm auront des diamètres supérieurs ou égaux au micron, or la diffusion dynamique de la lumière est conventionnellement utilisée pour mesurer des particules dont les diamètres sont au plus de quelques centaines de nanomètres. De plus, les particules de pNIPAm ayant une très faible différence d'indice avec l'eau, leur solvant, l'intensité diffusée sera faible. Pour ces deux raisons, nous devons analyser nos mesures avec une attention particulière, afin de les interpréter correctement. Dans un premier temps, nous ferons une brève description de la diffusion dynamique de la lumière et du protocole que nous suivons pour mesurer le diamètre des particules. Puis nous présenterons la validation de ce protocole et enfin les mesures, en fonction de la température, des diamètres des particules des 3 principaux échantillons que nous avons utilisés au cours de cette thèse. Le premier type de particules sera formé de particules très grandes ($d(T = 20^\circ C) = 2.1 \mu m$), et très peu réticulées, donc très molles, dont les diamètres sont assez fortement distribués. Le second type de particule correspondra à des particules assez grandes ($d(T = 20^\circ C) = 1.9 \mu m$), peu réticulées également, dont les diamètres sont modérément distribués. Le troisième type de particule enfin sera formé de particules plus petites ($d(T = 20^\circ C) = 1.0 \mu m$), plus réticulées donc clairement moins déformables, et très monodisperses en taille.

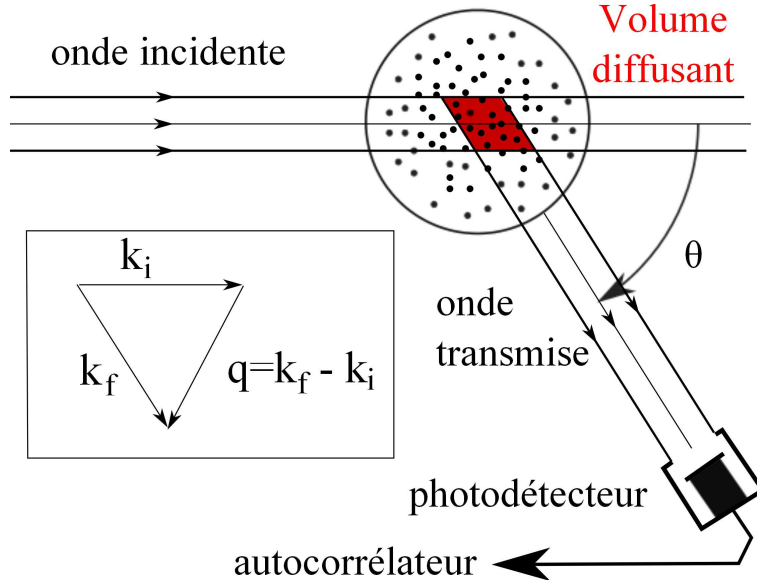


FIGURE 2.5 – schéma de principe d’une expérience de diffusion dynamique de la lumière. Une onde cohérente monochromatique illumine un échantillon contenant des particules qui diffusent la lumière. La lumière diffusée dans la direction θ est collectée par un photodétecteur. Le signal reçu est ensuite traité par un autocorrélateur.

2.4.1 Principe de la diffusion dynamique de la lumière

Dans une expérience de diffusion dynamique de la lumière, dont le schéma de principe se trouve en figure 2.5, on éclaire avec une onde monochromatique cohérente (générée par un laser) une portion de milieu diélectrique dont l’indice de réfraction n n’est pas homogène sur de petites échelles de taille. Dans le cas qui nous intéresse, le milieu est constitué d’un ensemble de particules au plus micrométriques, de tailles éventuellement variables, en faible concentration dans un fluide suspendant. L’onde électromagnétique est diffusée dans toutes les directions du fait des inhomogénéités d’indice. L’intensité diffusée forme une figure d’interférence quand elle est projetée sur un écran lointain. On appelle aire d’interférence ou speckle, la surface typique sur laquelle l’intensité varie dans la figure. On collecte la lumière diffusée dans une direction donnée, sur une surface de l’ordre ou moindre qu’un speckle, en fonction du temps, au moyen d’un photodétecteur. La diffusion statique de la lumière s’intéresse aux propriétés de l’intensité diffusée moyenne, en fonction de la direction de diffusion. Nous n’en dirons pas plus dans cette thèse. La diffusion dynamique de la lumière s’occupe des variations temporelles de l’intensité diffusée, notamment de la fonction de corrélation de l’intensité diffusée, dans une direction θ donnée :

$$g_2(\theta, \tau) = \frac{\langle I(\theta, t + \tau) I(\theta, t) \rangle_t}{\langle I(\theta, t) \rangle_t^2} \quad (2.3)$$

où $\langle \cdot \rangle_t$ désigne une moyenne temporelle sur le temps de l’expérience. Si l’expérience est suffisamment longue pour que les particules explorent toutes les configurations possibles du système, on est dans la situation d’*ergodicité*, et la moyenne temporelle est équivalente à une moyenne d’ensemble, notée $\langle \cdot \rangle$. En pratique, nous porterons toujours une attention particulière à la vérification de cette condition d’ergodicité dans nos manipulations.

La résolution des équations de Maxwell permet de calculer l'intensité diffusée en fonction de l'angle θ entre le vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i et la direction de diffusion \mathbf{k}_f observée. Le champs électrique diffusé dans la direction θ , correspondant au vecteur d'onde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, par un ensemble de N_p particules, située dans le volume diffusant de la figure 2.5, peut se mettre sous la forme [Berne and Pecora, 2000] :

$$E(q, t) = \sum_{k=1}^{N_p} b_k(q) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k(t)), \quad (2.4)$$

où $\mathbf{r}_k(t)$ est la position de la particule k et $b_k(q)$ l'amplitude du champ diffusé par cette particule. Dans le cas de la diffusion élastique ou quasiélastique de la lumière, $\|\mathbf{k}_f\| = \|\mathbf{k}_i\|$ et, en notant λ la longueur d'onde du laser et n l'indice moyen du milieu :

$$\|\mathbf{q}\| = q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2.5)$$

L'intensité diffusée dans la direction q à un instant donné est donc :

$$I(q, t) = E(q, t) E^*(q, t) = \sum_{k=1}^{N_p} \sum_{l=1}^{N_p} b_k(q) b_l^*(q) \exp(i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_l(t))) \quad (2.6)$$

On en déduit l'intensité moyenne en fonction du temps, qui intervient dans le dénominateur de $g_2(q, \tau)$, dans l'approximation où le nombre de particule dans le volume diffusant est très grand, ce qui implique que les fluctuations du nombre de particules dans ce volume sont négligeables, où le système est ergodique, et où les particules ne sont pas corrélées :

$$\langle I(q, t) \rangle_t = \sum_{k=1}^{N_p} |b_k(q)|^2 \quad (2.7)$$

De façon similaire, on peut exprimer le numérateur de $g_2(q, \tau)$, sous les hypothèses d'ergodicité et de suspension très diluée de la façon suivante :

$$\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle_t = (\langle I(q, t) \rangle_t)^2 + (\langle I(q, t) \rangle_t f(q, \tau))^2 \quad (2.8)$$

où f est la *fonction de diffusion intermédiaire* (ISF), qui s'exprime sous la forme :

$$f(q, \tau) = \sum_l^{N_p} B_l(q) \langle e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_l(t+\tau) - \mathbf{r}_l(t))} \rangle_t, \quad (2.9)$$

où $B_l(q) = \frac{|b_l(q)|^2}{\sum_l^{N_p} |b_l(q)|^2}$. Dans le cas de particules ayant une distribution de déplacements gaussienne, l'ISF se réécrit :

$$f(q, \tau) = \sum_l^{N_p} B_l(q) \exp(-q^2 \langle \Delta r_l^2(\tau) \rangle), \quad (2.10)$$

où $\langle \Delta r_l^2(\tau) \rangle$ est le déplacement quadratique moyen des particules.

Dans l'équation 2.8, on a supposé que toute l'intensité est collectée dans le même speckle. En pratique, ce n'est pas exactement le cas. Quand l'intensité collectée provient d'une zone de la figure d'interférence plus grande d'un speckle, on peut montrer (voir Berne et Pecora [Berne and Pecora, 2000], p.47), en notant A l'aire totale sur laquelle on collecte la lumière et A_{coh} l'aire d'un speckle, que :

$$\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle_t = \left(\frac{A}{A_{coh}} \right)^2 (\langle I(q, t) \rangle_t)^2 + \frac{A}{A_{coh}} (\langle I(q, t) \rangle_t f(q, \tau))^2 \quad (2.11)$$

On en déduit l'équation sur laquelle repose la diffusion dynamique de la lumière :

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t + \tau) I(q, t) \rangle_t}{\langle I(q, t) \rangle_t^2} = 1 + c^2 [f(q, \tau)]^2 \quad (2.12)$$

où $c^2 = A_{coh}/A$.

Détermination du diamètre des particules

Les particules sont suspendues dans un fluide purement visqueux, elles subissent un mouvement brownien. La statistique des déplacements est gaussienne. Si l'on suppose que les particules sont sphériques, ce qui est une bonne approximation ici, notant T la température, η la viscosité du fluide et d_l le diamètre de la particule l , le déplacement quadratique moyen des particules est donné par :

$$\langle \Delta r_l^2(\tau) \rangle = 6D_l\tau, \quad D_l = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_l}. \quad (2.13)$$

Il s'ensuit que :

$$f(q, \tau) = \sum_l^{N_p} B_l(q) \exp(-q^2 D_l \tau). \quad (2.14)$$

Notons que f est une fonction décroissante du temps de parcours τ , qu'elle vaut 1 quand $\tau = 0$, et qu'elle tend vers 0 quand $\tau \rightarrow +\infty$.

Dans le cas de particules monodisperses, les coefficients de diffusion sont tous égaux et $B_l(q) = 1/N_p$, car les $b_l(q)$ sont tous égaux. On en déduit :

$$f(q, \tau) = \exp(-q^2 D \tau) = \exp(-\tau/\tau_0(q)), \quad g_2(q, \tau) = 1 + c^2 \exp(-2q^2 D \tau). \quad (2.15)$$

La mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité permet donc de mesurer le coefficient de diffusion des particules, duquel on peut déduire le diamètre des particules. Ici nous avons défini le *temps de relaxation*, $\tau_0(q)$, de la fonction de corrélation. Ce temps de relaxation dépend du vecteur d'onde, et dans le cas où la dynamique sondée est effectivement le mouvement brownien des sondes, il vaut :

$$\frac{1}{\tau_0(q)} = Dq^2. \quad (2.16)$$

En pratique, c'est ce temps de relaxation que l'on extrait des fonctions des corrélations afin de mesurer le diamètre des particules d'une suspension monodisperse.

Cas des suspensions polydisperses

Dans nos mesures on s'attend à ce que les particules, bien qu'ayant toutes la même structure interne, présentent une distribution de diamètres. On mesure la largeur de la distribution de diamètres grâce à l'indice de polydispersité :

$$\pi_d = \sqrt{\frac{\langle (d - \langle d \rangle)^2 \rangle}{\langle d \rangle^2}} \quad (2.17)$$

Cette polydispersité va affecter la forme de la fonction de diffusion intermédiaire de deux façons. D'une part, des particules de diamètres différents auront des coefficients de diffusion différents. D'autre part, le coefficient $b(q)$ varie avec le diamètre de la particule considérée. Si on note $p(d)$ la probabilité qu'une particule soit de diamètre d dans la suspension, la fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$f(q, \tau) = \int_0^{+\infty} \tilde{B}(q, d) p(d) \exp\left(-q^2 \frac{k_B T}{6\pi\eta d} \tau\right) dd, \quad (2.18)$$

où $\tilde{B}(q, d) = |b(q, d)|^2 / \int_0^{+\infty} p(d) |b(q, d)|^2 dd$ est une fonction sans dimension, qui pondère la distribution de probabilité $p(d)$, en une distribution

$$\tilde{p}(q, d) = \tilde{B}(q, d) p(d), \quad (2.19)$$

qui a les propriétés d'une distribution de probabilité, elle est positive, comprise entre 0 et 1, et $\int_0^{+\infty} \tilde{p}(q, d) dd = 1$. Sans connaissance *a priori* de la structure précise des particules, la diffusion dynamique de la lumière ne peut donner d'information *que* sur la distribution pondérée \tilde{p} ³. On peut donc écrire la fonction de diffusion intermédiaire sous la forme :

$$f(q, \tau) = \int_0^{+\infty} \tilde{p}(q, d) \exp\left(-q^2 \frac{k_B T}{6\pi\eta d} \tau\right) dd, \quad (2.20)$$

Approximation par une exponentielle étirée

On fait le choix d'approximer la fonction f par une exponentielle étirée :

$$f(q, \tau) = \exp\left(-(\Gamma_0(q) \tau)^{\beta(q)}\right) = \exp\left(-(\tau/\tau_0(q))^{\beta(q)}\right). \quad (2.21)$$

En faisant cela, nous modélisons la véritable distribution effective de diamètre, donc de temps de relaxation τ_r dans le système, \tilde{p} , par une distribution de William-Watt, p_{WW} , qui dépend d'un temps de relaxation principal τ_0 et du paramètre d'étirement β . Cette distribution de probabilité, dont la forme mathématique est donné par la très répulsive formule :

$$p_{WW}(\tau_r) = \frac{\tau_0}{\pi \tau_r^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi \beta k) \Gamma_E(\beta k + 1) \left(\frac{\tau_r}{\tau_0}\right)^{\beta k + 1}, \quad (2.22)$$

où Γ_E est la fonction Gamma d'Euler, présente l'avantage de converger vers une fonction δ centrée en τ_0 quand β tend vers 1, et de former une distribution de temps de relaxation centrée

3. Notons que si la largeur de la distribution de diamètre Δd est petite devant q^{-1} ($q\Delta d \ll 1$) alors $\tilde{B}(q, d) \simeq 1$ pour tous les d pour lesquels $p(d)$ est non quasi-nul, ce qui induit que $\tilde{p}(q, d) \simeq p(d)$, pour tous les d d'intérêt.

aux alentours de τ_0 et dont la largeur croît quand β décroît à partir de 1. Par un ajustement simple, n'utilisant que deux paramètres ajustables, de la fonction de corrélation, on pourra tirer à la fois le diamètre moyen des particules à partir du temps de relaxation moyen de la distribution de William-Watt, donné par :

$$\langle \tau_r \rangle = \frac{\tau_0}{\beta} \Gamma_E \left(\frac{1}{\beta} \right), \quad (2.23)$$

ainsi qu'une indication de la polydispersité grâce au coefficient β . En effet, la largeur de la distribution de William Watt dépend de β . Comme la distribution que nous mesurons en diffusion de lumière est la distribution modifiée \tilde{p} , qui peut être différente de p , la mesure de polydispersité que nous mesurerions ici ne serait pas très fiable. On peut cependant se servir de β comme d'un indicateur de polydispersité. Plus β est faible, plus la suspension que nous étudions est polydisperse. Cela nous permet de classer nos solutions par ordre de polydispersité croissante.

Nous avons dans cette section présenté la diffusion dynamique de la lumière, qui permet de mesurer la fonction de diffusion intermédiaire $f(q, \tau)$ des particules diffusantes. Dans le cas d'une suspension diluée nous avons vu qu'elle permet de remonter au diamètre des particules. Dans le cas de suspensions polydisperses, nous avons présenté la façon dont nous allons mesurer le diamètre moyen des particules ainsi qu'une indication de leur polydispersité, en ajustant $f(q, \tau)$ par une exponentielle étirée. Dans la suite le protocole de mesure est décrit, testé dans le cas d'une suspension de particules calibrées, puis appliqué à la mesure du diamètre de nos particules de pNIPAm.

2.4.2 Protocole de mesure

Le protocole de mesure du diamètre en fonction de la température est le suivant. Nous préparons une cuve de DLS, en diluant dans 2 ml d'eau ultrapure fraîchement filtrée, 3 μ l de la suspension mère de pNIPAm, dont la fraction volumique est d'environ 0.5. Cette concentration est choisie pour maximiser le nombre de particules dans le volume diffusant, afin d'avoir le signal le plus grand possible et d'éviter une influence des fluctuations de nombre de particules dans le volume diffusant, tout en limitant les diffusions multiples. Pour chaque température pour laquelle nous voulons mesurer le diamètre des particules, nous mesurons à différents angles de diffusion, donc à différents q , la fonction de corrélation de l'intensité, en enregistrant pendant au moins 5 minutes, pour capturer toute la décroissance avec une statistique suffisante. La mesure est répétée 3 fois, pour augmenter la statistique, dans nos mesures de faible signal. On extrait, en utilisant un ajustement par une exponentielle étirée, un temps de relaxation moyen Γ^{-1} et un coefficient d'étirement β , pour chaque fonction de corrélation mesurée. Un ajustement linéaire de Γ en fonction de q^2 permet, s'il est bon, de définir et déterminer un coefficient de diffusion pour les particules, dont on extrait un diamètre, qui est donc un diamètre hydrodynamique d_H . Cette étape est nécessaire pour vérifier que la dynamique sondée est bien la diffusion de la particule et non les fluctuations internes des particules. Du coefficient β , on déduit une indication de la polydispersité du système.

Validation dans une suspension calibrée

Dans cette partie, le protocole de mesure est testé sur une suspension quasi-monodisperse (la polydispersité est de 2 % environ) de particules de latex, dont le diamètre moyen calibré est de $1.82 \pm 0.03 \mu\text{m}$ (mesure en microscopie à lumière blanche, valeur correspondant à celle indiquée

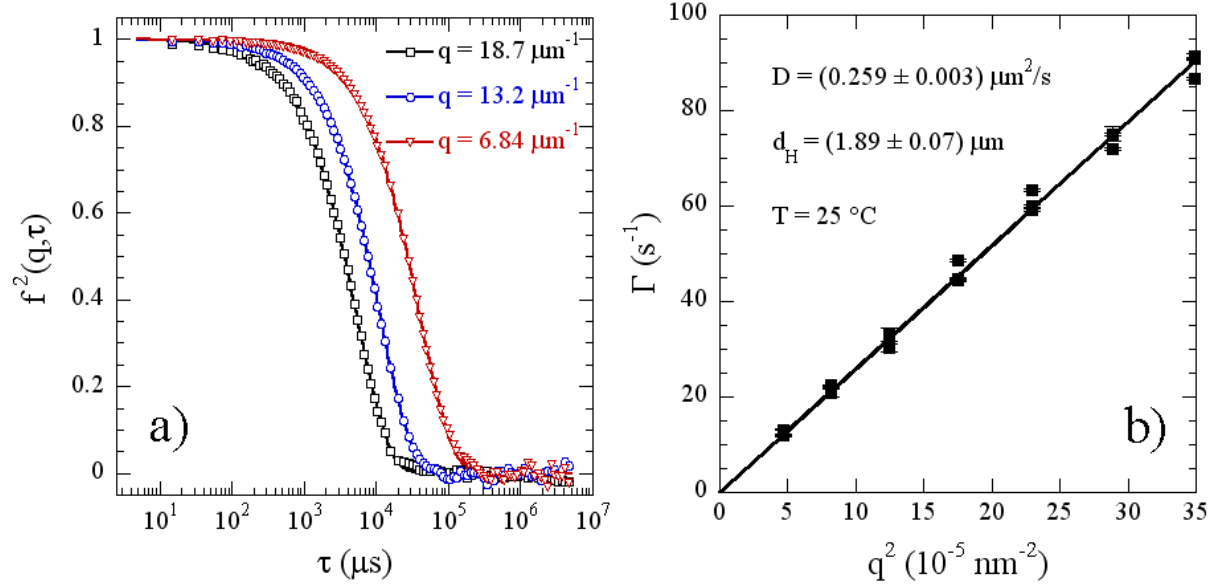


FIGURE 2.6 – mesures de diamètre de particule de latex commerciale de diamètre calibré de $1.82 \mu\text{m}$ par diffusion de la lumière dynamique. (a) Fonction de diffusion intermédiaire au carré, $f^2(q, \tau)$, calculée à partir de la fonction de corrélation de l'intensité diffusée $g_2(q, \tau)$, extraite pour trois vecteurs d'onde, correspondants à des angles de diffusions de $\theta = 90^\circ$ (carrés noirs), 60° (ronds bleus), et 30° (triangles rouges). Les courbes en traits pleins sont les ajustements de William-Watt correspondants. (b) Inverse du temps de décorrélation moyen Γ en fonction du vecteur d'onde carré. L'ajustement linéaire en trait plein permet de déterminer un coefficient de diffusion bien défini des particules de latex, de $0.259 \pm 0.003 \mu\text{m}^2/\text{s}$ à 25°C , dont on déduit un diamètre hydrodynamique des particules de $1.89 \pm 0.07 \mu\text{m}$. Le coefficient d'étirement moyen vaut $\beta = 0.985$. La suspension de latex étant très monodisperse ($\pi_d \simeq 2\%$), on détermine ainsi l'ordre de grandeur de β que l'on doit attendre pour une suspension monodisperse.

par le fabricant), puis appliqué à la mesure des diamètres des différentes particule de pNIPAm utilisées.

La figure 2.6 présente la validation de la mesure de DLS pour des particules de grande taille. Les particules de latex diffusant plus fortement la lumière que les particules de pNIPAm, la concentration de la suspension diluée de latex est choisie 7 fois inférieure à la concentration utilisée pour les particule de pNIPAm, le reste du protocole étant inchangé. Le panneau (a) présente l'ISF mesurée pour différents q et l'ajustement par une exponentielle étirée associée. Les ajustements sont excellents, ce qui conforte notre démarche. Les temps de décorrélation inverse moyen ainsi obtenus sont tracés en fonction de q^2 dans le panneau (b). L'ajustement par une droite est excellent et nous permet d'extraire un coefficient de diffusion duquel on déduit un diamètre hydrodynamique moyen de $1.89 \pm 0.07 \mu\text{m}$. Ce diamètre est surévalué de 5 % environ par rapport à la mesure calibrée, ce qui est raisonnablement bon, étant donné que le diamètre hydrodynamique est toujours légèrement plus élevé que le diamètre réel. Le paramètre d'étirement moyen, qui est relié à la polydispersité π_d , est de $\beta = 0.985$, pour cette suspension dont nous savons par ailleurs qu'elle est très monodisperse ($\pi_d < 5\%$, indication du fabricant). Nous validons ainsi notre protocole de mesure, que nous appliquons pour les suspensions de

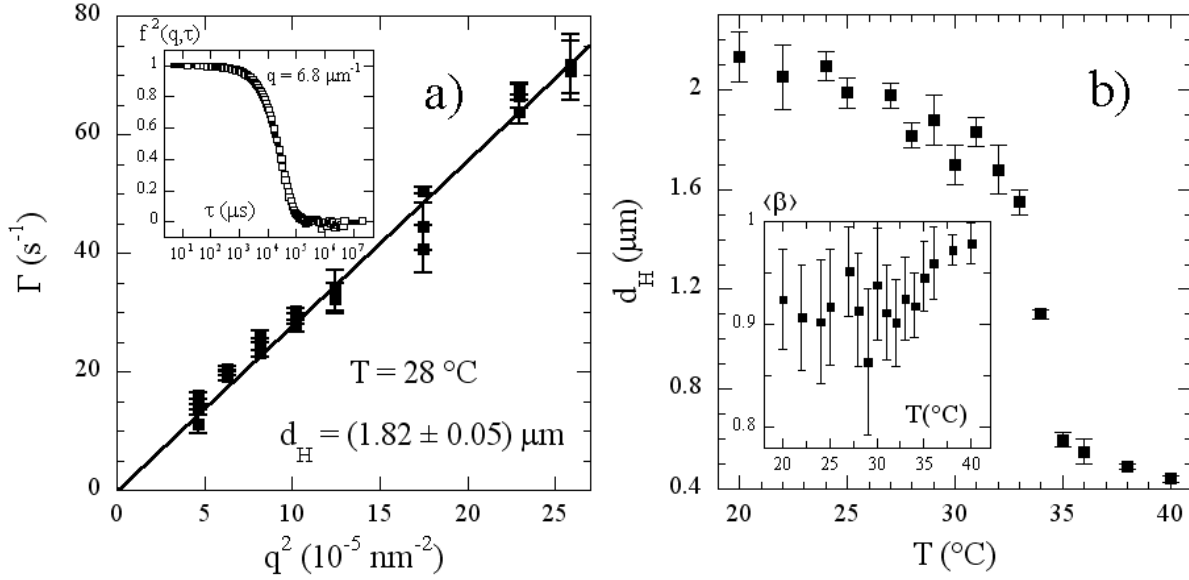


FIGURE 2.7 – Mesures de diamètre de particules de pNIPAm nommées N16. (a) Insert : ISF au carré $f^2(q, \tau)$ typique observée pour ces particules et l’ajustement par une exponentielle étirée correspondant (en trait plein) pour $\theta = 30^\circ$ et $T = 28^\circ\text{C}$. Figure principale : inverse du temps de décorrélation en fonction du nombre d’onde au carré q^2 à $T = 28^\circ\text{C}$ et l’ajustement linéaire (en trait plein), validant le caractère diffusif de la dynamique sondée, qui permet d’extraire le diamètre hydrodynamique d_H . (b) Figure principale : d_H extrait des mesures de DLS en fonction de la température. Le diamètre décroît en fonction de la température, abruptement aux alentours de $T = 33^\circ\text{C}$. Le diamètre varie d’un facteur 5 entre l’état totalement effondré à $T = 40^\circ\text{C}$ et l’état totalement gonflé à $T = 20^\circ\text{C}$, ce qui reflète le faible degré de réticulation du microgel. Insert : le coefficient d’étirement β moyen en fonction de la température. Il est constant et fortement dispersé avant $T = 33^\circ\text{C}$ et décroît après cette transition. Les valeurs de β observées indiquent une grande polydispersité.

particules de pNIPAm.

2.4.3 Mesures des diamètres des microgels

La figure 2.7 présente la mesure du diamètre en fonction de la température pour le premier des trois types de particules utilisés, appelé N16 par la suite, qui sont utilisées principalement au chapitre 5. Ces particules sont composées d’un microgel de NIPA, (N-isopropylacrylamide) réticulé par l’agent réticulent BIS (N-N’-méthylènebisacrylamide) tous deux fournis par la société Polysciences, Inc. Les particules sont synthétisées par Ahmed Al Sayed au laboratoire COMPASS de Rhodia inc. La densité de BIS est de 0.1 % [Colin et al., 2011]. Dans le panneau 2.7-(a), l’inverse du temps de décorrélation moyen, mesuré à partir de très bons ajustements des fonctions de corrélation (voir insert), est porté en fonction du nombre d’onde carré q^2 , pour la température $T = 28^\circ\text{C}$. Le très bon ajustement linéaire permet de vérifier que la dynamique sondée est bien un mouvement brownien. Les autres températures donnent des résultats similaires. Pour chaque température, on mesure le coefficient de diffusion moyen des particules, duquel est déduit, connaissant la dépendance en température de la viscosité de l’eau $\eta(T)$, le diamètre hydrodynamique.

mique moyen en fonction de la température, qui est porté sur la figure 2.7-(b). Le diamètre décroît en fonction de la température, comme observé pour de nombreuses autres particules de pNIPAm [Alsayed et al., 2005, Nordstrom et al., 2010b, Saunders and Vincent, 1999, Senff and Richtering, 2000, Shibayama and Tanaka, 1993, Stieger et al., 2004b]. Cette décroissance est relativement lente et relativement linéaire entre 20 et 30 °C, de 2.1 à 1.6 μm , puis une décroissance très abrupte du diamètre est observée entre 31 °C et 34 °C, pour atteindre un rayon quasi-constant de 0.4 μm à haute température. Ce comportement est interprété comme une conséquence du caractère amphiphile du polymère pNIPAm [Saunders and Vincent, 1999, Shibayama and Tanaka, 1993]. À basse température le polymère est très hydrophile, les particules de microgel sont complètement gonflées par le solvant. À mesure que la température augmente le polymère devient de plus en plus hydrophobe, la particule dégonfle lentement. Aux alentours de la LCST du polymère (qui est de 32 °C), le polymère réticulé devient complètement hydrophobe et une grande partie de l'eau contenue dans la particule est éjectée, ce qui explique la chute abrupte du diamètre, la particule étant alors dans un état dit effondré. Le rapport entre le volume gonflé et le volume effondré varie en fonction du degré de réticulation. Plus le degré de réticulation est élevé, moins la particule gonfle et plus ce rapport sera faible. On en extrait la quantité d'eau minimale contenue dans la particule dans l'état gonflé, qui est de 99.3 % en volume ici.

L'insert de la figure 2.7-(b) montre le coefficient d'étirement β moyen mesuré en fonction de la température. Le coefficient β est constant à basse température, prenant une valeur autour de 0.90. Au delà de $T = 33$ °C, il augmente, atteignant une valeur de 0.97. Avant la LCST, la valeur du coefficient β indique une suspension assez polydisperse, si on compare cette valeur au $\beta = 0.985$ observé pour les latex quasi monodisperses. De fait, les suspensions de N16 ne cristallisent jamais, quelle que soit leur fraction volumique, ce qui peut s'interpréter comme la conséquence d'une forte polydispersité.

Comme les particules de cette partie sont très peu réticulées, elles ne sont pas imageables. Pour étudier la dynamique de cette suspension de sphères très molles, nous ajoutons des sondes de polystyrène en faible quantité à la suspension (cf. chapitre 5)

La figure 2.8-(a) présente les résultats de mesures de diamètre pour une seconde suspension de particules de pNIPAm, appelées S3 dans la suite. Ces particules sont synthétisées à partir de NIPAm et du réticulateur BIS. La proportion de réticulateur est de 0.1%. En ajustant les fonctions d'autocorrélation par l'équation 2.21, on mesure un diamètre hydrodynamique qui décroît de 1.9 μm à 20 °C à 1.3 μm à 32 °C. Le coefficient d'étirement moyen β , indice de la polydispersité des particules, est de $\beta = 0.93$. Cela indique des particules assez polydisperses. Cependant on observe la formation d'un cristal à certaines concentrations en particules.

La figure 2.8-(b) présente des résultats de mesures de diamètre des particules pour une troisième suspension de pNIPAm, appelée s750 par la suite. Ces particules sont formées d'un cœur fortement réticulé (0.4% de BIS), elle diffusent donc la lumière bien plus fortement que les deux autres suspensions. Contrairement au N16 et au S3, ces particules sont imageables en microscopie optique, propriété dont on se sert dans le chapitre 7. Ces particules ont un diamètre qui décroît de 1.03 μm à $T = 20$ °C à 0.67 μm à $T = 33$ °C. Au delà de la LCST, le diamètre mesuré est bien défini et il vaut 0.4 μm . L'état gonflé à $T = 20$ °C contient donc 93.5% d'eau. Le coefficient d'étirement moyen est de $\beta = 0.985$, ce qui indique une suspension fortement monodisperse. La suspension cristallise à certaines fractions volumiques.

Dans les chapitres 6 et 7, nous utilisons une suspension de pNIPAm qui correspond à un mélange de 50% en volume de deux suspensions, une composée de particules S3 et une composée de particules s750. La viscosité de la suspension de S3 est de 70 ± 5 mPa.s à $T = 30$ °C,

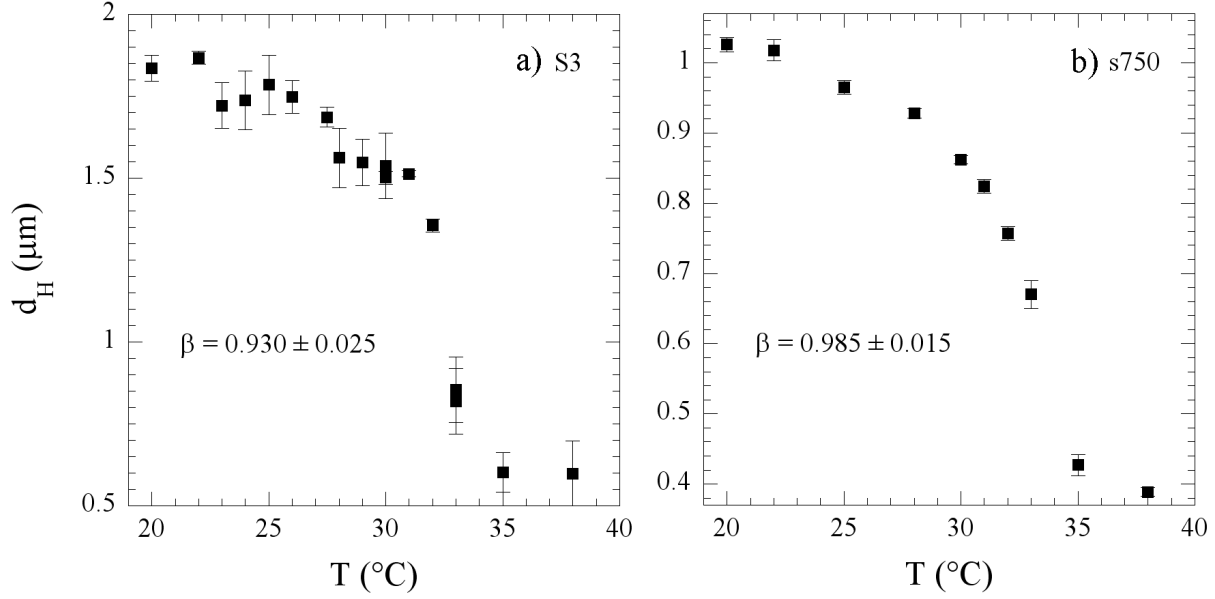
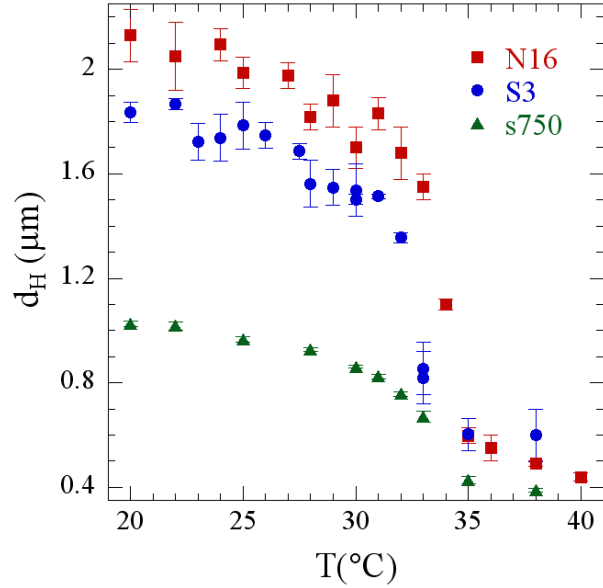


FIGURE 2.8 – Mesures de diamètre de particules de pNIPAm (a) Pour la suspension appelée S3. Le diamètre hydrodynamique d_H extrait de mesures de temps de corrélation en fonction du nombre d'onde. Le diamètre décroît en fonction de la température, d'un facteur 3.5 entre l'état complètement gonflé et l'état complètement effondré, indiquant un degré de réticulation assez faible. L'indice de polydispersité β est assez faible, de l'ordre de 0.93, indiquant des particules assez polydisperses. Les particules forment cependant un cristal à haute fraction volumique (b) Pour la suspension s750. Le diamètre décroît en fonction de la température, d'un facteur 2.5, indiquant un degré de réticulation important. Ces particules ont plus petites que les précédentes, $d_H(T = 20^{\circ}\text{C}) = 1.02 \mu\text{m}$. L'indice de polydispersité β est très élevé, indiquant des particules fortement monodisperses. La formation de cristaux colloïdaux à fraction volumique suffisamment élevées est observée.

ce qui correspond à une fraction volumique en particules de $\Phi^{eq.HS} = 0.49 \pm 0.01$, celle de la suspension de s750 est de $11 \pm 3 \text{ mPa.s}$ à $T = 30^{\circ}\text{C}$, correspondant à $\Phi^{eq.HS} = 0.40 \pm 0.01$. La suspension ainsi créée est très polydisperse, car formée de particules dont les rayons diffèrent d'un facteur presque 2. Elle est composée de 25% en volume de particules de S3 et de 20% en volume de particules de s750 à $T = 30^{\circ}\text{C}$. Entre $T = 31^{\circ}\text{C}$ et $T = 20^{\circ}\text{C}$, le diamètre relatif, $d_H(T)/d_H(T = 30^{\circ}\text{C})$, prend la même valeur pour les deux types de particules, $d_{H,S3}(T)/d_{H,S3}(T = 30^{\circ}\text{C}) = d_{H,s750}(T)/d_{H,s750}(T = 30^{\circ}\text{C})$. Pour le mélange, changer la température change la fraction volumique, mais ne change pas le ratio des diamètres entre les deux types de particules.

Cette suspension très polydisperse, dont seule la fraction volumique change quand T change, et dont les particules sont imageables, nous permet d'étudier la transition vitreuse sur un système qui ne cristallise jamais, en résolvant la dynamique de toutes les particules (cf. chapitres 6 et 7).

FIGURE 2.9 – Figure récapitulative des mesures de diamètres des différentes particules de pNIPAm utilisées dans cette thèse. Les particules « N16 » (■) ont un taux de BIS de 0.1% et une polydispersité en taille grande. Les particules « S3 » (●) ont un taux de BIS de 0.1% environ et une polydispersité en taille plus faible. Les particules « s750 » (▲) ont un taux de BIS de 0.4%, sont très monodisperses en taille, elles sont visibles quand elles sont observées en lumière blanche au microscope.



2.4.4 Résumé

Nous avons présenté les trois types de particules de pNIPAm que nous avons utilisées dans cette thèse, notamment la dépendance de leur diamètre en fonction de la température, résumée en figure 2.9. Ces trois types sont les suivants :

- Les « N16 ». Elles sont peu réticulées, donc largement composées d'eau, ce qui induit deux choses. Elles interagissent avec un potentiel de sphères très molles. Elles ne sont pas directement imageables au microscope. Leur diamètre varie entre $2.1 \mu\text{m}$ à $T = 20^\circ\text{C}$ et $1.6 \mu\text{m}$ à $T = 30^\circ\text{C}$. Elles ont une très forte polydispersité en taille.
- Les « S3 ». Elles sont peu réticulées. Elles interagissent avec un potentiel de sphères molles, on peut les deviner au microscope. Leur diamètre varie entre $1.9 \mu\text{m}$ à $T = 20^\circ\text{C}$ et $1.5 \mu\text{m}$ à $T = 30^\circ\text{C}$. Elles sont légèrement polydisperses, mais pas suffisamment pour empêcher la cristallisation des suspensions de fraction volumique suffisamment élevées.
- Les « s750 ». Elles sont fortement réticulées. Elles sont donc visibles en microscopie optique. Elles interagissent avec un potentiel de sphères molles, mais plus proche de sphères dures que les deux autres. Leur diamètre varie entre $1.02 \mu\text{m}$ à $T = 20^\circ\text{C}$ et $0.86 \mu\text{m}$ à $T = 30^\circ\text{C}$. Elles sont monodisperses et leurs suspensions pures cristallisent aux fractions volumiques suffisamment élevées.

Nous étudions la transition vitreuse des suspensions colloïdales. Pour empêcher les suspensions de cristalliser, nous tirons partie de la disparition de l'état cristallin pour des suspensions suffisamment polydisperses. Nos résultats sont présentés pour essentiellement deux classes de suspensions différentes : une classe de suspensions composées de « N16 » pures, qui est un modèle de suspensions de sphères très molles, et une classe de suspensions composées d'un mélange 55 – 45 (en volume) de « S3 » et de « s750 », qui est une suspension de sphères modérément déformables, que l'on peut de plus observer directement sous microscope.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le comportement des suspensions colloïdales, qui présentent une transition vitreuse quand la fraction volumique en colloïdes augmente. Nous avons présenté le type de colloïdes que nous utilisons pour la transition vitreuse. Ce sont des particules de microgels, formées d'un polymère réticulé, le pNIPAm, dont l'affinité avec le solvant, l'eau, varie avec la température. À basse température ($T \simeq 20^\circ\text{C}$), le polymère est hydrophile et le microgel est gonflé d'eau. À haute température ($T \gtrsim 33^\circ\text{C}$), le polymère est hydrophobe et le microgel s'effondre. Le diamètre des microgels décroît continûment avec la température, dans une gamme de températures d'utilisation comprises entre $T = 20^\circ\text{C}$ et $T = 32^\circ\text{C}$. La fraction volumique de la suspension décroît donc avec la température, ce qui fournit un excellent moyen de contrôler *in situ* le paramètre induisant la transition vitreuse. Dans la gamme de température d'utilisation, les particules interagissent avec un potentiel de sphères molles, dont la molesse varie avec le taux de réticulation du microgel, ce qui modifie le diagramme de phase par rapport au cas modèle de suspensions colloïdales composées de sphères dures.

Nous avons ensuite présenté les systèmes que nous avons utilisés dans cette thèse, synthétisés au laboratoire COMPASS, par A. Alsayed. Le premier système est une suspension de sphères ultramolles (qui s'interpénètrent beaucoup), très polydisperses en taille, ce qui permet de prévenir la cristallisation de la suspension, qui peut être gênante dans l'étude de la transition vitreuse. Leur diamètre a été mesuré en fonction de la température, il décroît de 2.1 à 1.7 μm entre $T = 20^\circ\text{C}$ et $T = 30^\circ\text{C}$. Ces particules ont une densité polymérique si faible qu'elles ne sont pas observables au microscope. On introduit des sondes dans la suspension pour en étudier la dynamique locale au chapitre 5.

Le second système est un mélange binaire de deux microgels dont chaque distribution de taille est peu polydisperse. Le premier microgel est fortement réticulé, interagissant cependant avec un potentiel de sphères molles. Son diamètre varie entre 1.02 et 0.83 μm entre $T = 20^\circ\text{C}$ et $T = 30^\circ\text{C}$. Le second microgel est moins réticulé et son diamètre varie entre 1.8 et 1.5 μm sur la même gamme de température. Le mélange binaire est quasiment équivolumique (le ratio en volume occupé est de 45 – 55), ce qui permet de prévenir la cristallisation de l'échantillon. Les particules sont imageables ce qui nous permet d'étudier la dynamique des particules elles même, au chapitre 7.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

Dans ce court chapitre, nous décrivons la préparation des échantillons, le dispositif de vidéo-microscopie et le contrôle de la température des échantillons, dont nous testons l'efficacité. Le dispositif d'application de champs magnétiques utilisé au chapitre 9 est également décrit.

3.1 Le dispositif de vidéomicroscopie

Nous décrivons ici le dispositif de vidéomicroscopie que nous utilisons dans la thèse. La façon de préparer les échantillons, des suspensions colloïdales de microgels dans lesquelles sont introduites des sondes colloïdales, la façon de contrôler leur température tout en les observant au microscope et les caméras que nous avons utilisées pour enregistrer le mouvement des particules colloïdales sont décrites.

3.1.1 Préparation des échantillons

Les suspensions de particules de pNIPAm sont synthétisée au laboratoire COMPASS de Rhodia¹, par Ahmed Al-Sayed. Elles sont expédiées par avion dans des contenants scellés en France. Les suspensions expédiées sont très concentrées, leur fraction volumique pouvant être aussi élevées que de l'ordre de 1. Nous fabriquons éventuellement des suspensions plus diluées à partir de ces suspensions concentrées. Pour cela, on mélange une masse mesurée de suspension mère, prélevée à la spatule, et une masse mesurée d'eau distillée déionisée ultrapure, filtrée avec des filtres millipores. Nous fabriquons ainsi des suspensions liquides à $T = 30^\circ\text{C}$, mais solides (présentant un module élastique) à basses températures. Les suspensions brutes ainsi formées sont stockées dans des récipients en verre ou en plastique fermées avec un film étirable (Parafilm).

Pour visualiser la dynamique de la suspension, nous ajoutons à la suspension des particules sondes. Ce sont des particules de polystyrène, monodisperses (2.1% de polydispersité), de rayon moyen $0.994\ \mu\text{m}$, synthétisées par l'industriel Granuloshop. Elles sont originalement en suspension dans l'eau, avec des surfactants qui permettent leur conservation sur des temps longs. La fraction volumique en particules dans cette suspension est de 1%. Nous rinçons un petit volume ($50\ \mu\text{L}$) de cette suspension à l'eau déionisée ultrapure, pour éliminer les surfactants. La procédure que nous suivons pour cela est la suivante : le petit volume est contenu dans un eppendorf, centrifugé. Les particules de polystyrène sédimentent. Le liquide surnatant (contenant eau et

1. Bristol, PA 19007, USA

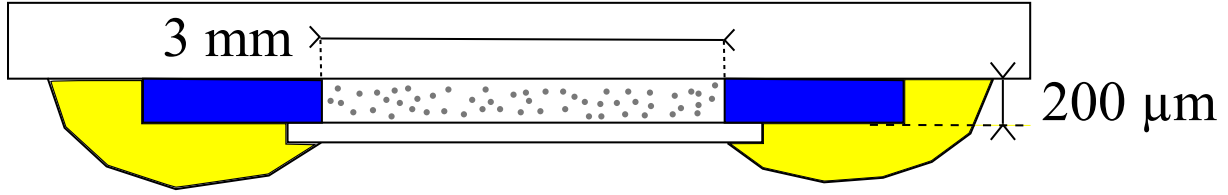


FIGURE 3.1 – Schéma de l'échantillon pour les mesures de vidéo-microscopie. La suspension (contenant des sondes, symbolisée en points gris) est contenue dans la chambre d'observation, entre lame et lamelle de microscope, entourée par un cadre (bleu). Elle mesure $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 200\text{ }\mu\text{m}$. De la colle chimique (Araldite, symbolisée en jaune) scelle la chambre, empêchant contamination et évaporation.

surfactant) est prélevé et remplacé par un volume égal d'eau déionisée. La redispersion des particules de polystyrène est assurée par une agitation mécanique suivie d'une courte sonication de la suspension (2 min.). Ces étapes sont répétées 4 à 5 fois afin d'enlever le plus de surfactant possible. On mélange ensuite la suspension rincée de sondes et la suspension de pNIPAm. Les rapports de volume sont de 1 pour 10 (fraction volumique de sonde 0.001), la plupart du temps, ou de 1 pour 20 (fraction volumique de sondes $5 \cdot 10^{-4}$), dans le cas où l'on image toutes les particules pour résoudre spatialement la dynamique du système (cf. chapitre 7).

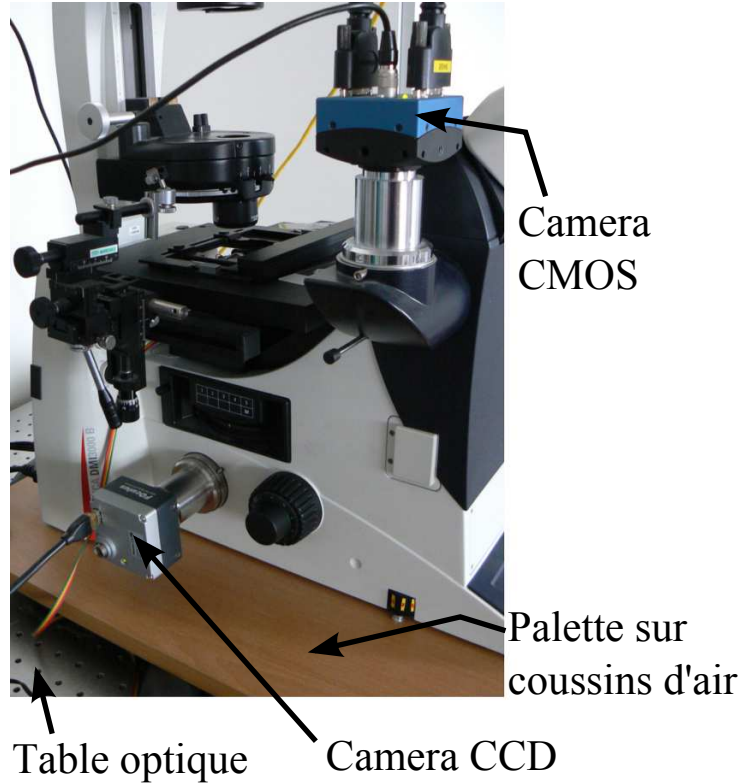
On introduit les suspensions ainsi formées dans une chambre d'observation. Celle-ci est formée d'un cadre (Gene Frames) autocollant en plastique, en sandwich entre une lame et une lamelle de microscope. La chambre mesure $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 200\text{ }\mu\text{m}$. Elle est ensuite scellée avec de la colle Araldite pour éviter les contaminations et ralentir l'évaporation (les premières bulles dans l'échantillon apparaissent après au moins une journée). On peut voir un schéma de l'échantillon en figure 3.1. On introduit la suspension dans l'échantillon à haute température ($T \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$), pour que la suspension soit visqueuse lors de la manipulation. Pour cela l'échantillon est fabriqué sur une plaque Peltier maintenu à $30\text{ }^\circ\text{C}$. On peut ainsi fabriquer facilement des échantillons contenant des suspensions profondément dans l'état vitreux à basse température, et liquides à haute température.

3.1.2 Microscopie

La suspension contenue dans la chambre d'observation est observée au microscope inversé (Leica DMI3000 B, voir figure 3.2). Ce microscope est posée sur une tablette reposant sur des coussins d'air, eux mêmes posés sur une table optique. Ce dispositif permet de réduire la transmission des vibrations hautes fréquences dans le bâtiment, qui ne sont de fait pas ressenties dans nos mesures.

Pendant les expériences, les échantillons sont observés à l'aide d'un objectif à immersion à huile $\times 100$ (ouverture numérique 1.3, profondeur de champ $130\text{ }\mu\text{m}$). L'échantillon et l'objectif sont en contact à travers l'huile d'immersion. On contrôle la température de l'objectif grâce à un contrôleur de température (Biopetechs objective heater) et un circuit de refroidissement à circulation d'eau, contrôlé par une pompe péristaltique (voir figure 3.3-(a) et (b)). La température de l'objectif est contrôlée à $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ près. Le contrôleur de température dispose d'une sonde de température intégrée qui permet un contrôle en temps réel. On vérifie que la température proche de l'échantillon (non loin de la lentille de l'objectif) est correctement contrôlée, avec une sonde thermométrique. Comme on peut le voir en figure 3.3-(c), la température près de l'échantillon

FIGURE 3.2 – Photo du microscope inversé, posé sur une tablette reposant sur des coussins d'air, le tout disposé sur une table optique, pour réduire le bruit dû aux vibrations dans le bâtiment. Les deux caméras CMOS et CCD servant à l'acquisition de films de vidéo-microscopie sont indiquées.



est contrôlée à 0.1°C près par notre dispositif, pour les températures supérieures et légèrement inférieures à la température de la pièce. Pour des températures très inférieures à la température de la pièce ($\Delta T \leq -3^\circ\text{C}$), la consigne est moins bien respectée, il existe des gradients thermiques importants autour de l'objectif. Lors des expériences, les températures de consignes inférieures de plus de 2°C à la température de la pièce ne sont pas utilisées (*e.g.* pour maintenir une suspension à 20°C , on s'assure que la température de la pièce ne dépasse pas 22°C).

Dans un certain nombre d'expériences, on réalise des trempes en température. Pour cela, on préchauffe l'échantillon sur une plaque Peltier, à la température de départ de la trempe ($T = 30^\circ\text{C}$, typiquement). Pendant ce temps, la température de l'objectif est ajustée à la température correspondant à l'état vers lequel on veut tremper l'échantillon (*e.g.* 22°C). L'échantillon chaud est ensuite porté sur l'objectif du microscope froid. L'instant de dépôt correspond au $t_w = 0$ des âges. L'équilibration de la température de la suspension avec celle de l'échantillon se fait en quelques secondes, par diffusion thermique. Le temps de diffusion thermique sur l'épaisseur de l'échantillon est donné par $t_T \sim d^2/\kappa_T$, où $d = 200\ \mu\text{m}$ est l'épaisseur de l'échantillon et κ_T est la diffusivité thermique. Elle a été mesurée pour certaines suspensions de pNIPAm [Winkel et al., 2010] et est proche de celle de l'eau ($\kappa_T \simeq 1.3 \cdot 10^{-7}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$). On estime ainsi un temps de diffusion thermique de l'ordre de $0.1\ \text{s}$, la température de l'échantillon s'équilibrant en quelques t_T .

Du fait de dilatations thermiques et d'instabilités mécaniques, l'échantillon glisse très lentement par rapport à l'objectif. La vitesse de glissement typique, que nous mesurons en observant le fond d'une cuve sur laquelle des particules de latex se sont collées après sédimentation, est comprise entre 0.5 et $3\ \text{nm/s}$. Elle ne pose problème que lors d'étude de la dynamique sur des temps très longs (supérieurs à $20\ \text{min}$), comme ceux du chapitre 7. Nous décrivons dans ce

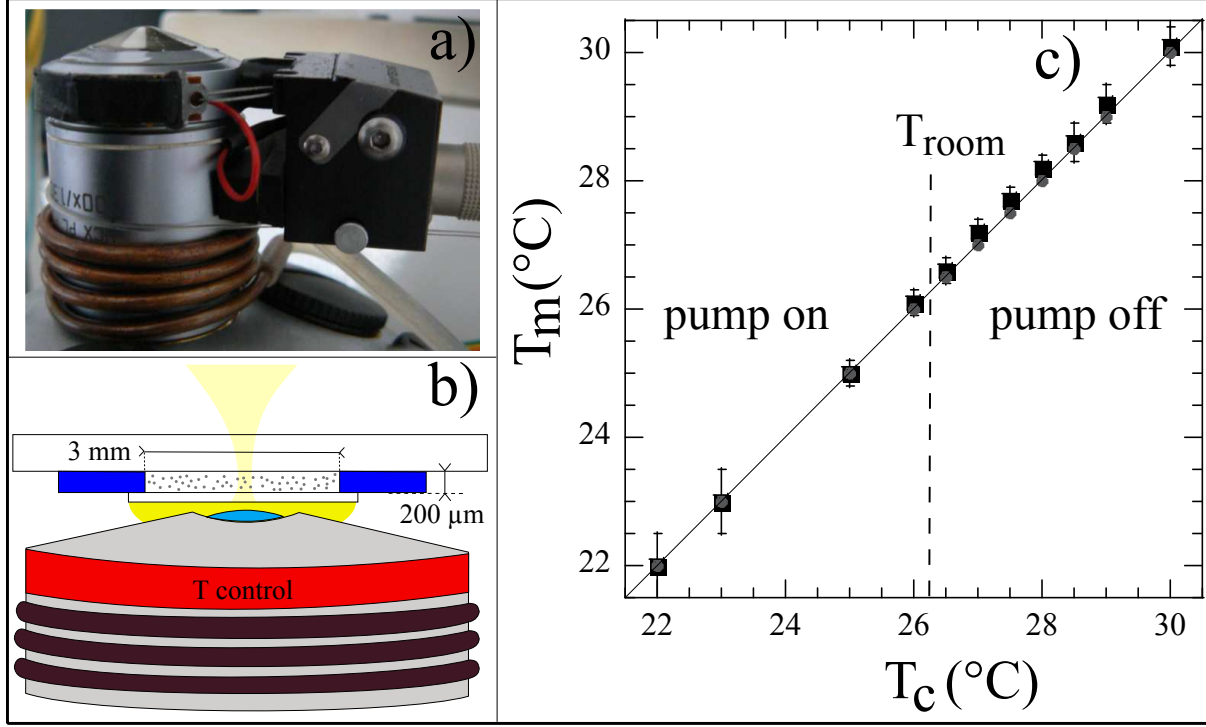


FIGURE 3.3 – (a) Photo de l’objectif $\times 100$ équipé du système de refroidissement, composé de la bague chauffante (appareil noir) et d’une circulation d’eau. Le serpentin est en cuivre pour favoriser les échanges de chaleur. (échelle : l’objectif mesure 2.5 cm de diamètre) (b) Schéma de l’objectif et de l’échantillon, pour une meilleure visualisation l’objectif et l’échantillon ne sont pas représentés à la même échelle. La température de l’objectif est contrôlée par le réchauffeur d’objectif, l’échantillon et l’objectif sont en contact. L’échantillon étant de petite taille, sa température est contrôlée. (c) Température mesurée (■) à proximité de la lentille de l’objectif en fonction de la consigne de température du contrôleur de température. Au dessus de la température de la pièce, la circulation d’eau est éteinte, et allumée au dessous. La température mesurée est égale à la température de consigne à $\pm 0.1^\circ\text{C}$. On trace également la température affichée par le contrôleur de température (●), qui est égale à la température de consigne. Dans cette expérience, la température de la pièce vaut $T_{room} = 26.3^\circ\text{C}$. Pour les consignes plusieurs degrés en dessous de la température de la pièce, il existe de forts gradients thermiques autour de l’objectif, qui rendent la mesure difficile. Nous n’utilisons donc pas de consignes de température plus de 2°C inférieures à la température de la pièce dans nos expériences.

chapitre le moyen que nous avons utilisé pour contourner cette difficulté.

3.1.3 Caméra

On enregistre le mouvement des particules dans le fluide au moyen de deux caméras digitales, une caméra rapide possédant des capteurs CMOS et une caméra à vitesse cinématographique possédant des capteurs CCD, de meilleure qualité, toutes deux montées sur le microscope (cf. figure 3.2).

La première caméra (Eosens MC 1362) est une caméra rapide dont les capteurs sont des capteurs CMOS (Complementary Metal-Oxyde Semiconductors). Elle peut enregistrer des films à des vitesses comprises entre 1 et 500 images par secondes en pleine résolution ($1280 \times 1024 \text{ px}^2$). Quand on observe l'échantillon à l'objectif $\times 100$, un pixel équivaut à $0.1381 \text{ }\mu\text{m}$. On peut donc imager une zone de l'échantillon de $170 \times 140 \text{ }\mu\text{m}^2$ avec cette caméra. On se sert de la caméra à capteur CMOS pour imager et enregistrer le mouvement des sondes de polystyrène introduites dans les suspensions. Il y a typiquement entre 50 et 200 sondes dans le champ de vue. Celle-ci diffractent suffisamment la lumière pour que le motif d'intensité qu'elles transmettent ressorte du bruit de détection (« shot noise ») relativement élevé des capteurs CMOS. On ne peut en revanche pas imager les particules elles-mêmes avec la caméra CMOS.

La seconde caméra (FOculus FO124B) est une caméra à capteur CCD (charged Coupled Device), qui acquiert les images à une vitesse comprise entre 3.75 et 30 images par secondes. À l'objectif $\times 100$, un pixel équivaut à 72.75 nm , et la taille de la zone imagée est de $480 \times 640 \text{ px}^2$ soit $46 \times 35 \text{ }\mu\text{m}^2$. La caméra à capteur CCD sert à suivre les particules de pNIPAm elles-mêmes lorsque l'on cherche à résoudre spatialement la dynamique de la suspension au chapitre 7. Les capteurs CCD ayant un niveau de *shot noise* plus faible que les capteurs CMOS, et les capteurs CCD étant plus petits, on peut imager les particules de pNIPAm qui diffractent le plus la lumière (« s750 », cf. chapitre 2) avec la seconde caméra. Un calcul d'ordre de grandeur suggère qu'on image environ 1600 particules de pNIPAm dans le champ de vue total de la caméra CCD.

Les deux caméras produisent des images sous forme de tableau de pixels en 8-bit. Ce sont ces images que l'on analyse pour extraire la dynamique du système. L'analyse du mouvement des sondes, enregistré grâce à la caméra CMOS, se fait par suivi de particules [Crocker and Grier, 1996]. On détecte les positions des centres des particules grâce à un algorithme informatique, décrit au chapitre 4, ce qui nous permet d'obtenir la trajectoire de chaque particule. L'analyse de ces trajectoires permet ensuite d'extraire les propriétés physiques des suspensions que nous étudions, comme on peut le voir aux chapitres 5 et 6.

Pour ce qui est de l'analyse du mouvement des particules de pNIPAm elles-mêmes, enregistré grâce à la caméra CCD, le suivi des particules est très difficile à réaliser car on image les particules en deux dimensions, alors que le mouvement des particules est tridimensionnel. On ne peut donc pas suivre une particule sur un temps très long, ce qui peut conduire à la fois à des trajectoires très tronquées et à des erreurs de détection nombreuses. L'analyse que l'on met en place pour contourner cette difficulté est dans ce cas une analyse de corrélation d'images. On calcule la corrélation entre une image et une autre qui lui est postérieure. Cette corrélation décroît avec l'écart temporel entre les images. On se sert de ces corrélations et de leurs moments pour étudier la dynamique résolue en espace de nos suspensions, comme on peut le voir au chapitre 7.

3.2 Des électroaimants pour appliquer les champs magnétiques

Dans cette section, on décrit le dispositif d'application de champs magnétiques sur des échantillons contenant des fluides à étudier, dont les suspensions de microgels thermosensibles, dans lesquels des sondes superparamagnétiques sont suspendues.

3.2.1 Contexte

Dans le chapitre 9, nous utilisons des aiguilles micrométriques superparamagnétiques pour tenter de mesurer la validité de relations de fluctuation dissipation dans des suspensions colloïdales vitreuses. Pour cela, nous mesurons d'une part le mouvement brownien rotationnel des aiguilles micrométriques, en trois dimensions, par une méthode que nous avons développée, décrite et testée au chapitre 8. D'autre part nous appliquons sur les aiguilles un champ magnétique oscillant, qui génère un couple oscillant sur les aiguilles, permettant de forcer leur orientation. L'objet de cette section est de décrire le dispositif permettant d'appliquer des champs magnétiques. Ce champ appliqué sera uniforme en espace et son orientation variera sinusoïdalement en temps.

3.2.2 Le dispositif de forçage magnétique

Pour forcer les aiguilles, on applique un champ magnétique uniforme dont on fait varier l'orientation afin de générer un couple sur les aiguilles. Pour cela, nous utilisons un cœur d'agitateur magnétique, qui est composé de quatre bobines disposées en croix (voir figure 3.4-(a)). Une pièce polaire au centre de chaque bobine amplifie et réoriente le champ magnétique vers l'entrefer entre les bobines. Dans l'entrefer, il existe une zone où le champ magnétique est intense. Les bobines en face l'une de l'autre sont reliées en série dans un circuit électrique que l'on alimente par un courant alternatif ou continu, au choix, de sorte que, quand le courant circule dans les bobines, elles produisent des champs magnétiques orientés dans le même sens (figure 3.4-(b)). Les deux couples de bobines (di-bobines) génèrent ainsi deux champs magnétiques perpendiculaires. En modulant l'amplitude du courant circulant dans chaque di-bobine, on génère un champ magnétique total d'amplitude et d'orientation entièrement réglables.

Nous avons mesuré le champ magnétique dans l'entrefer de chaque di-bobine, d'une pièce polaire à l'autre, au gaussmètre (voir figure 3.4-(c)), dans le cas où un courant continu circule dans les bobines. A égale distance des deux pointes, il existe une zone de 2 mm où le champ est uniforme à 5% près. C'est dans cette zone que nous positionnons un échantillon très petit, de $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 250\text{ }\mu\text{m}$. L'échantillon est constitué d'un cadre en plastique adhésif, en sandwich entre une lamelle de microscope et un morceau de lame de microscope découpée à la lame diamant, le tout contenant la suspension d'aiguille dans le fluide à étudier. L'échantillon est observé au microscope Leica, à l'objectif $\times 100$, la température de l'échantillon étant contrôlée grâce au réchauffeur d'objectif (cf. section 3.1.2). La zone imagée mesure approximativement $200 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$, le champ y est uniforme à moins de 1% près.

L'amplitude du champ magnétique généré au centre de l'entrefer est tracé en insert de la figure 3.4-(c). Elle est proportionnelle au courant circulant dans la di-bobine quand celui-ci est faible, puis le champ sature à une valeur de l'ordre de 20 mT, pour les grandes intensités appliquées (de l'ordre de l'ampère). On observe un petit hystérésis magnétique à faible intensité (moins de 1 mT).

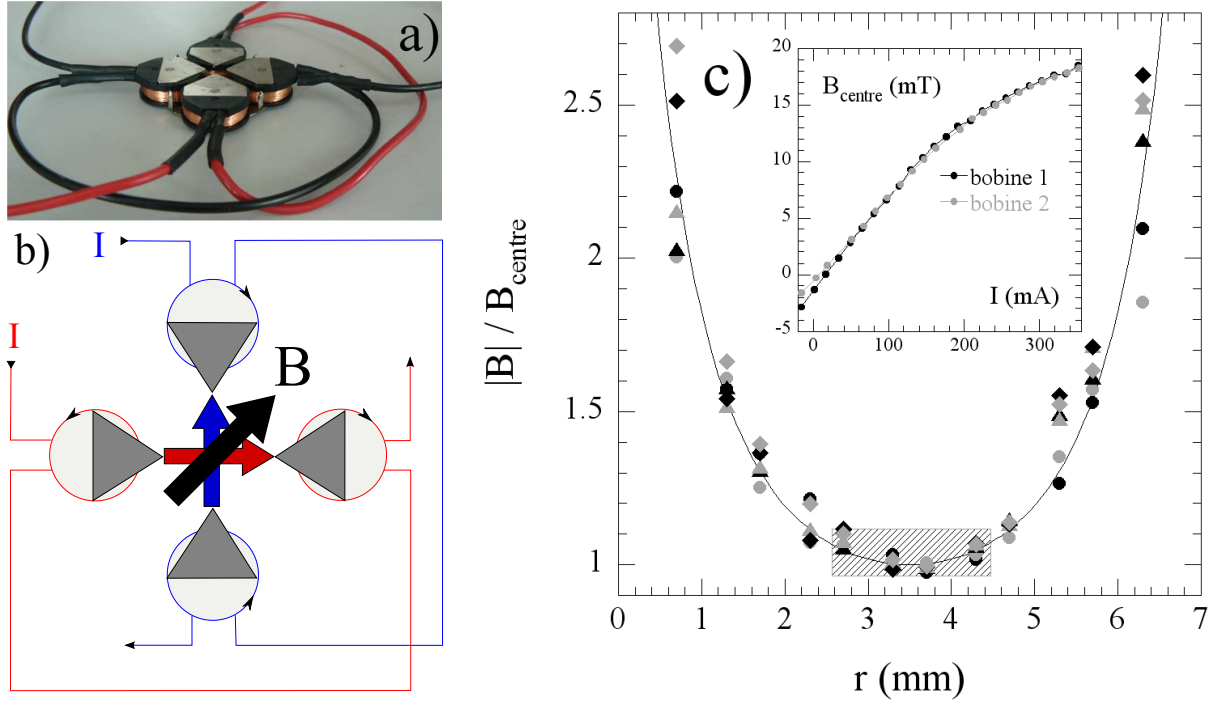


FIGURE 3.4 – (a) Une photo des 4 bobines utilisées lors du forçage des aiguilles par un champ magnétique. Les bobines sont reliées deux à deux. Les pièces polaires triangulaires grises amplifient et redirige le champ. (b) Schéma des champs générés par le dispositif. Les bobines face à face sont reliées deux à deux en série, pour former une di-bobine. Le sens du circulation du courant est indiqué par les flèches. Chaque di-bobine génère un champ, les deux champs générés sont perpendiculaires (flèches rouge et bleu). On peut générer un champ \mathbf{B} total dans toute direction en variant l'intensité des champs rouge et bleu. (c) Champ $\mathbf{B}(r)$ généré par les deux di-bobines (noir et gris) entre les pointes, situées en $r = 0$ et $r = 7$ mm, pour différents voltages d'alimentation, en courant continu (● : 49 mA, ▲ : 97 mA, ■ : 145 mA). La ligne en trait plein est un guide. Quand on renormalise B par sa valeur au centre de l'entrefer, tous les profils sont similaires. Il existe une zone de 2 mm autour du centre où le champ est constant à $\pm 5\%$ près (hachurée). En insert est tracé le champ B en fonction de l'intensité appliquée. Le champ croît linéairement avec l'intensité à intensité faible puis sature à 20 mT. On observe un petit hystérésis magnétique (moins de 1 mT).

Nous voulons faire osciller sinusoïdalement l'orientation du champ magnétique total. Pour cela, nous faisons circuler dans une des di-bobines un courant continu. Cette di-bobine génère donc un champ constant $B_0 \mathbf{u}_x$. Dans l'autre couple de bobine, nous faisons circuler un courant alternatif sinusoïdal $I = I_0 \sin(\omega t)$, de sorte qu'il génère un champ sinusoïdal $B_1 \sin(\omega t + \phi_{IB}) \mathbf{u}_y$. Le déphasage entre le courant et le champ, ϕ_{IB} , est induit par des effets d'hystérésis magnétique dans les pièces polaires. B_1 est choisi de l'ordre de 1/10 de B_0 , de sorte qu'au premier ordre, le champ est de norme constante et de direction oscillante à la pulsation ω . On note β l'angle que fait le champ \mathbf{B} avec l'axe \mathbf{u}_x , qui s'exprime au premier ordre comme :

$$\beta(t) = \frac{B_1}{B_0} \sin(\omega t + \phi_{IB}) \quad (3.1)$$

Un champs de norme constante et d'orientation variant sinusoïdalement en temps est donc généré par le dispositif quatre pointes que nous avons présenté.

On veut tester la réponse des aiguilles à ce champ oscillant en fonction de la fréquence d'excitation $f = \omega/2\pi$. Pour cela, on réalise à chaque fréquence qui nous intéresse le protocole de mesure suivant :

- On branche un courant dans la bobine générant B_0 .
- On applique le champ B_1 , pendant un nombre N de périodes du champ alternatif.
- On mesure à la caméra, que l'on synchronise avec le courant générant le champ, la réponse en orientation de l'aiguille, pendant les N périodes.
- On coupe les deux champs magnétiques.
- On change de fréquence.

Les fréquences que l'on utilise sont comprises entre 0.1 et 20 Hz. Le nombre N varie de 20, à basse fréquence, pour conserver une durée d'expérience raisonnable, à plusieurs centaines à haute fréquence.

Dans ce qui suit, le dispositif de génération du champ alternatif est décrit, ainsi que ces propriétés : le déphasage ϕ_{IB} , la façon de mesurer le déphasage entre l'aiguille et le champ, la variation de B_1 en fréquence. Puis nous nous intéressons à la stabilité du champ continu B_0 . Enfin, nous résumons les propriétés du dispositif de mesures actives.

3.2.3 Propriétés de la partie alternative du champ magnétique

La figure 3.5-(a) présente le schéma électrique d'alimentation de la di-bobine alimentée en courant alternatif. Un générateur de tension alternative G alimente un amplificateur de puissance qui génère un courant proportionnel à la tension d'entrée. Le courant circule dans la di-bobine fonctionnant en mode alternatif. On utilise un comparateur différentiel pour générer un signal TTL, U_{sync} , en phase avec le courant alternatif circulant dans les bobines. Ce signal TTL sert de référence à la fois pour la mesure de ϕ_{IB} et pour la synchronisation de la prise d'image. On mesure en figure 3.5-(b) le déphasage ϕ_{IB} au moyen d'un gaussmètre et d'un oscilloscope, en fonction de la fréquence, pour différentes valeurs de B_1 . A basse fréquence, ϕ_{IB} tend vers une valeur constante non nulle, et s'élève quand on augmente la fréquence. ϕ_{IB} dépend de B_1 . Plus B_1 est grand, plus le déphasage entre le courant et le champ est grand.

Nous enregistrons le mouvement forcé des aiguilles à la caméra Eosens. Il est impératif de connaître le déphasage entre le champ et l'orientation de l'aiguille avec une grande précision, car ce déphasage permet de calculer la fonction réponse des aiguilles dans le fluide. Pour cela nous synchronisons la camera et l'intensité alternative alimentant la di-bobine générant le champ sinusoïdal. Le signal TTL généré grâce au comparateur différentiel de la figure 3.5 est en phase avec le courant alternatif circulant dans les bobines (moins de $10\mu s$ de retard, sur la gamme de fréquences utilisées). Ce signal TTL synchronise un second générateur de signaux arbitraires, qui génère lui même un signal TTL, en phase avec le précédent, de fréquence nf , où n est un multiple entier, qui vaut typiquement $n = 20$ (10 et 50 sont aussi utilisés). On utilise ce TTL à fréquence multiple pour synchroniser les prises d'image de la caméra. La caméra enregistre donc des images synchrones avec le courant alternatif à une fréquence multiple nf de la fréquence de forçage f (n est donc le nombre d'image prises par période d'oscillation). Nous vérifions que les prises d'image et le courant sont effectivement synchrones en filmant une diode alimentée par le courant de forçage.

Avant chaque expérience, on mesure pour les intensités que nous appliquons, les valeurs de B_0

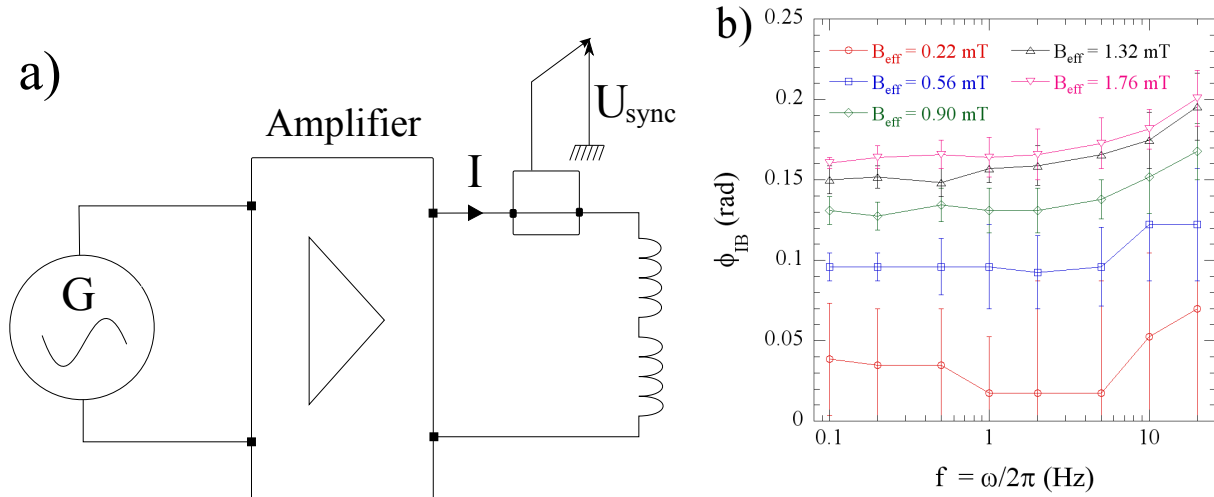


FIGURE 3.5 – (a) Schéma électrique de l'alimentation de la di-bobine alimentée en courant alternatif. Un générateur de signaux arbitraires (TTI, TGA 1230) alimente en tension sinusoïdale un amplificateur construit par A. Grados (MSC) qui délivre un courant I d'amplitude proportionnelle à la tension délivrée par le générateur. Un comparateur différentiel construit par A. Grados (MSC) permet de mesurer le courant délivré, ainsi que de générer un signal TTL en phase avec le courant I , de même fréquence, U_{sync} , qui permet de synchroniser la caméra et le courant, et de mesurer la différence de phase entre le courant et le champ. (b) Déphasage entre le courant et le champ en fonction de la fréquence, $\phi_{IB}(\omega)$, pour différentes valeurs de champs appliqué B_1 . La valeur de B_1 reportée est la valeur efficace du champ qui varie sinusoïdalement en temps. A basse fréquence, le déphasage entre I et B est constant. A haute fréquence, le déphasage augmente avec la fréquence. Quand l'intensité circulant dans les bobines et donc le champs augmentent, le déphasage augmente.

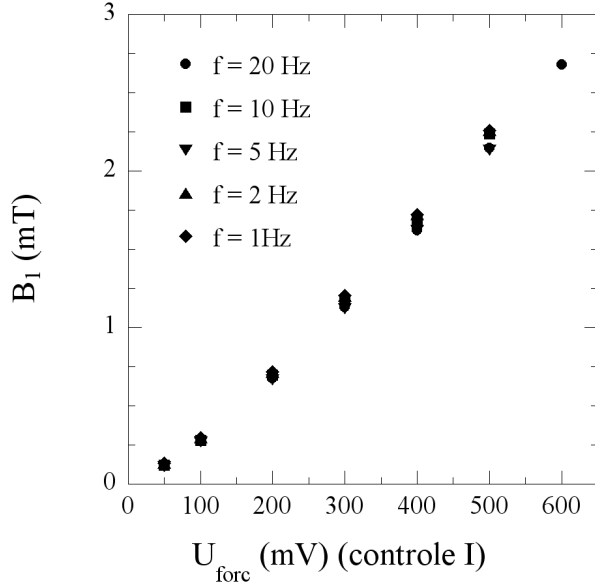


FIGURE 3.6 – Mesure de la valeur efficace du champ B_1 en fonction du paramètre qui contrôle l'intensité parcourant les bobines, U_{forc} , qui est l'amplitude de la tension sinusoïdale délivrée par le générateur G de la figure 3.5-(a), pour des intensités sinusoïdales à différentes fréquences. Pour les fréquences inférieures ou égales à 20 Hz, qui est la fréquence maximale à laquelle nous effectuons des mesures, le champ généré par les bobines ne dépend pas de la fréquence.

et de B_1 correspondantes. Comme l'amplitude de l'intensité d'alimentation ne varie pas avec la fréquence (c'est le rôle de l'amplificateur de puissance), la valeur de B_1 reste constante quand ω varie. La figure 3.6 montre la valeur du champ B_1 en fonction du paramètre qui contrôle l'intensité dans le circuit, U_{forc} , qui est l'amplitude de la tension sinusoïdale délivrée par le générateur G de la figure 3.5-(a), pour différentes fréquences. Pour les fréquences inférieures à 20 Hz, la fréquence maximale à laquelle nous effectuons des mesures, le champ B_1 ne dépend effectivement pas de la fréquence, à U_{forc} constant.

3.2.4 Propriétés de la partie continue du champ magnétique

Mesurons maintenant la stabilité du champ $B_0 \mathbf{u}_x$. Dans une expérience, le champ B_0 est allumé avant l'application du champ B_1 à une fréquence donnée puis éteint lors du changement de fréquence, puis rallumé. On étudie la stabilité de B_0 en fonction du temps pendant son application, ainsi que pendant des cycles d'allumage et d'extinction successives.

La figure 3.7-(a) montre la décroissance du champ magnétique en fonction du temps au cours d'une application du champ, depuis l'instant où il est allumé. Il décroît de 2% en 400 s. Dans les expériences de microrhéologie active, l'application la plus longue du champ B_0 a lieu pour la mesure de la fréquence $f = 0.1$ Hz et dure 200 s. La diminution du champ au cours de l'application est attribuée à l'élévation de température des bobines. En effet, ces mesures sont réalisées hors le microscope, donc sans système de refroidissement. On mesure une élévation de température de 10 °C dans les conditions de la figure 3.7. Dans les conditions de l'expérience, les bobines sont refroidies par la circulation d'eau qui refroidit l'objectif et par des morceaux de glace. La figure 3.7-(b) montre l'évolution du champ B_0 quand on applique plusieurs cycles on-off, avec une durée d'application du champ de 1 min et une durée d'extinction de 2 min. Le champ B_0 diminue au cours de l'application du champ, comme on l'a vu en figure 3.7-(a). Quand le champ est rallumé après l'extinction, il prend une valeur plus élevée que juste avant l'extinction. Ceci est dû au refroidissement de la bobine pendant l'extinction. Le champ perd environ 2.5% de sa valeur pendant les 13 cycles que nous pratiquons. En conclusion, on peut affirmer que le

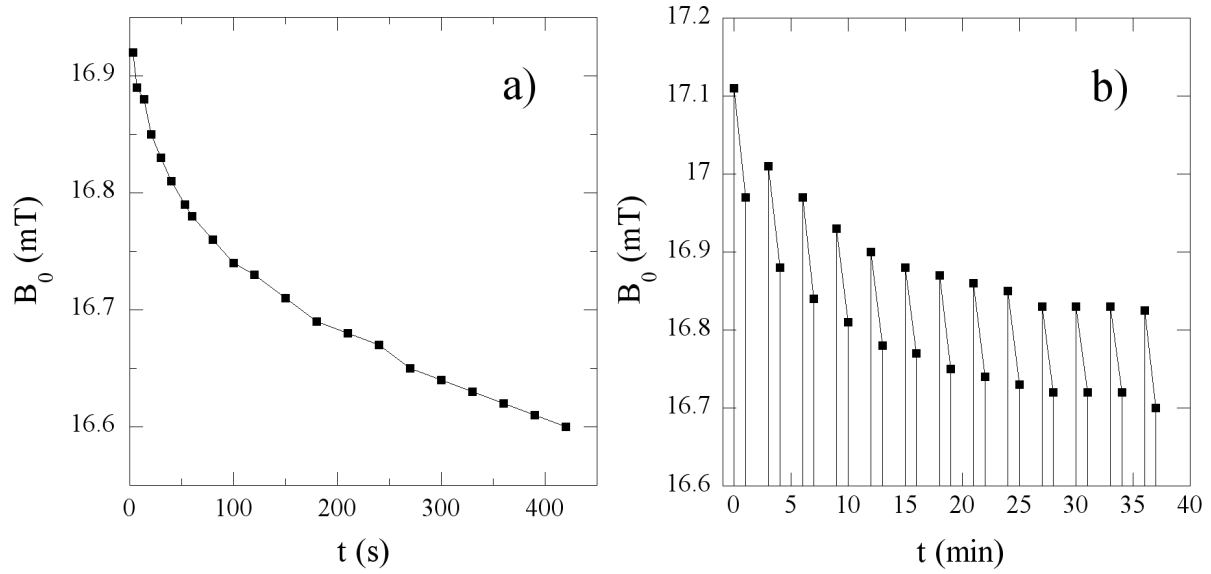


FIGURE 3.7 – Mesure de stabilité du champ magnétique permanent $B_0 \mathbf{u}_x$, pour une intensité parcourant la di-bobine de 290 mA, qui correspond aux conditions de l’expérience. (a) Depuis l’instant où il est allumé, en fonction du temps. Le champ décroît en fonction du temps, de 2% de sa valeur totale en 400 s. L’application constante du champ magnétique dure au plus 230 s dans les expériences. (b) Pour des cycles d’application. Le champ est allumé pendant 60 s, puis éteint pendant 120 s, puis rallumé. La durée d’application du champ correspond à une des durées le plus longues dans les expériences. On applique 13 cycles successifs. La valeur du champ décroît pendant le temps d’allumage (cf. panneau (a)). Après le repos, la valeur du champ augmente, puis diminue à nouveau avec le temps d’application. Au cours des 13 cycles, le champ magnétique diminue de 2.5% de sa valeur initiale.

champ B_0 appliqué est très stable aux échelles de temps de nos expériences. En effet on peut estimer qu’il est constant à moins de 3%. Ceci est à mettre en regard avec l’incertitude de 5% sur la valeur du champ qui résulte des variations spatiales du champ B_0 .

3.2.5 Résumé

Grâce aux électroaimants du dispositif « quatre-pointes » que nous venons de présenter, on peut générer un champs uniforme dans le champs d’observation de la caméra à 1% près. Ce champs est composé de deux champs perpendiculaires. L’un, d’amplitude B_0 , est permanent, dont la stabilité en temps peut être estimée à 3% et dont la valeur est connue avec une incertitude totale de 5%. Le second, d’amplitude maximale B_1 varie sinusoïdalement en temps, grâce à l’application d’un courant sinusoïdal traversant les bobines qui le génère. La somme de ces deux champs magnétiques est un champ de norme constante en première approximation et d’orientation variant sinusoïdalement, si le rapport B_1/B_0 est gardé petit, ce qui sera le cas dans nos expériences. Le déphasage entre le courant et le champ est calibré, pour différentes amplitudes d’excitation. Il nous permet de remonter au déphasage entre l’orientation de l’aiguille superparamagnétique dont nous souhaitons forcer le mouvement et l’orientation du champ magnétique avec lequel nous forçons ce mouvement.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental de mesure de la dynamique des suspensions de pNIPAm que nous souhaitons étudier. Nous avons décrit les spécificités de notre dispositif de vidéomicroscopie, ainsi que notre système de contrôle de la température de la suspension. La température est contrôlée à ± 0.1 °C près dans la zone où nous réalisons nos observations. Nous avons de plus décrit le dispositif avec lequel nous appliquons des champs magnétiques sur l'échantillon, afin de forcer la rotation d'aiguilles micrométriques qui y auront été introduites, afin de tester une relation de fluctuation dissipation.

Chapitre 4

Mesures de dynamique par suivi de particule par vidéo-microscopie

Dans ce chapitre, on introduit les deux algorithmes de suivi de particules utilisés en détail, un algorithme classique qui utilise la corrélation d'image, qui est un algorithme standard de suivi de particule, et un algorithme de suivi de particule dérivé de l'algorithme standard, que nous avons développé et implémenté, qui permet de suivre des objets circulaires. Les avantages et désavantages, ainsi que les performances des deux algorithmes sont comparées. Nous nous intéressons notamment à la capacité de l'algorithme que nous avons développé à mesurer précisément les trajectoires simulées de particules subissant un mouvement brownien, dont le profil d'intensité change en fonction du temps, puis les deux algorithmes sont testés sur des sondes de polystyrènes diffusant dans un fluide homogène purement visqueux à l'équilibre, mélange de glycérol et d'eau. Les quantités mesurées sont le déplacement quadratique moyen, à partir duquel la limite de résolution des algorithmes est mesurée, ainsi que la distribution des déplacements des sondes à laquelle nous nous intéresserons dans les suspensions vitreuses (voir chapitre 5 et 6).

4.1 Algorithmes de suivi de particule, définition

Nous voulons extraire les trajectoires de particules sondes que nous filmons. Une image typique extraite de ces films est visible en figure 4.1. Chaque image du film est un tableau en deux dimensions de pixels, chaque pixel porte une valeur d'intensité détectée à la position du pixel. Les sondes diffusent la lumière, elles créent donc un profil d'intensité sur l'image. Comme on peut le voir sur l'image, suivant leur position par rapport au plan focal, le profil d'intensité dessiné sur la caméra par les particules sont d'une grande variété, certaines particules apparaissant plus sombres et d'autres plus claires que l'intensité moyenne transmise. Comme les sondes diffusent en trois dimensions, le motif diffracté change au cours du temps avec la position axiale de la sonde, d'autant plus rapidement que la particule est véloce. Telles sont les contraintes auxquelles nous devons faire face pour détecter efficacement la position de particules.

4.1.1 Quelques algorithmes disponibles

Les premiers algorithmes de suivi de particules, très utilisés dans le domaine de la micro-rheologie par suivi de particule furent développés dans les années 1990 [[Crocker and Grier, 1996](#),

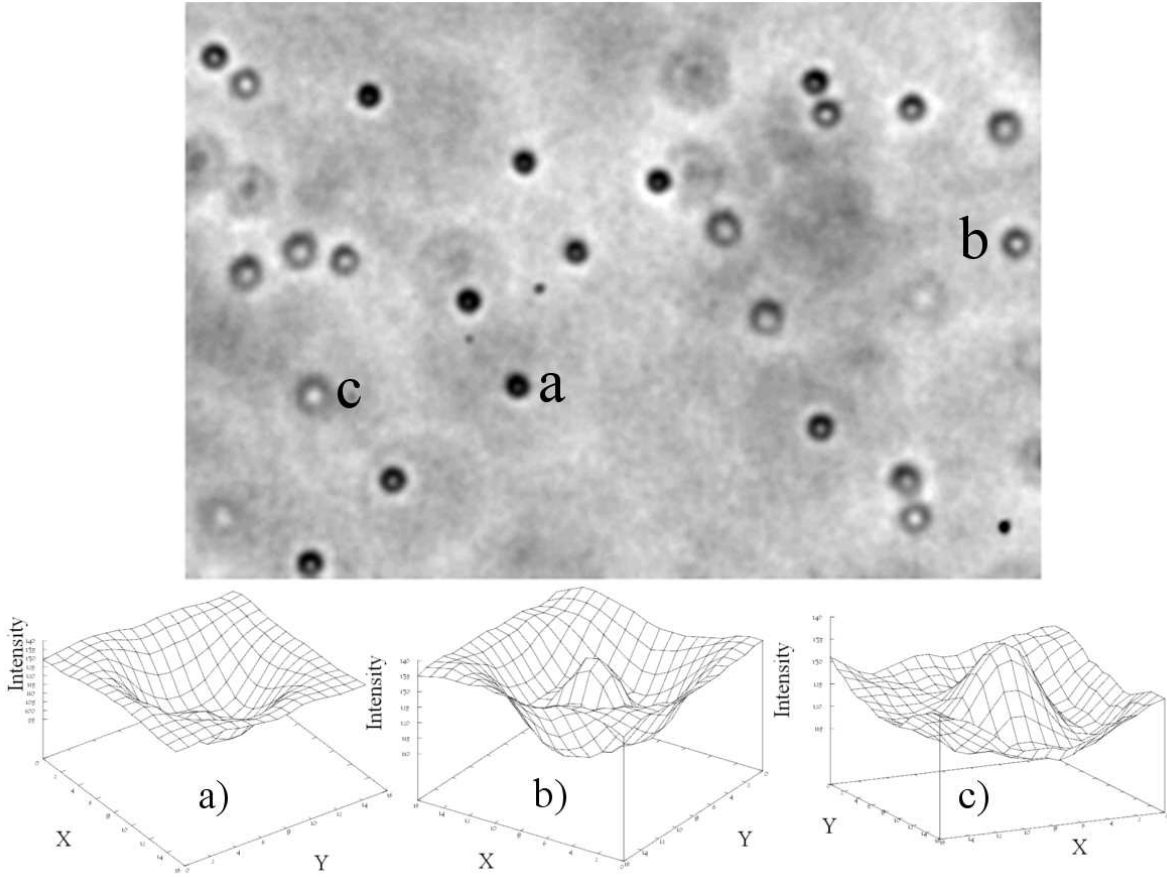


FIGURE 4.1 – Image extraite d'un film typique de mesure de microrheologie. Les particules de polystyrène de $1.00 \mu m$ de diamètre, que l'on cherche à suivre, sont suspendues dans une suspension concentrée de particules de pNIPAM. L'observation se fait à l'objectif $\times 100$ du microscope Leica avec la caméra Eosens. Suivant leur position par rapport au plan focal les particules apparaissent plus sombres, ou plus claires. Trois profils typiques d'intensité, extraits de l'image, sont tracés pour une particule apparaissant sombre (a), une particule dont le centre clair est entouré d'un anneau sombre (b), et une particule claire (c). On y voit un profil d'intensité circulaire dans les trois cas, auquel se superpose un bruit de détection.

[Dalziel, 1992, Mason and Weitz, 1995, Mason et al., 1997]. Ils s'appliquent à la détection d'objets lumineux sur fond noir, et consiste en le calcul, sur chaque image, à proximité des maxima locaux pixelisés d'intensités, de ce que l'on appelle les centroïdes (ou pseudo-centre) (\vec{x}_m) des particules :

$$x_m = \sum_i p_i \vec{x}_i \quad (4.1)$$

où la somme court sur les N pixels "proches" (comme défini par l'auteur de l'algorithme) du maximum local et p_i est une pondération. La pondération la plus rudimentaire est l'application d'un seuil, $p_i = \begin{cases} 0 & I_i < I_{th} \\ 1/N & I_i \geq I_{th} \end{cases}$. Elle est peu utilisée du fait de son imprécision et de sa

sensibilité forte au choix du seuil I_{th} . La pondération qui permet de calculer le centre de masse lui est préférée [Crocker and Grier, 1996], $p_i = I_i / \sum_i I_i$. On reconstruit ensuite les trajectoires en liant les centres d'image à image. Cette seconde étape est implémentée d'un grand nombre de façon différentes (voir par exemple [Crocker and Grier, 1996, Dalziel, 1992, Sbalzarini and Koumoutsakos, 2005]). Une autre manière de déterminer le centre de la particule présuppose que le profil d'intensité est localement gaussien et consiste à ajuster une gaussienne sur le profil d'intensité, la position du maximum étant le centroïde à déterminer.

Cet algorithme est parfaitement adapté au suivi de particules fluorescentes sur fond noir, mais dans notre cas il est peu adapté, à cause des profils d'intensité particuliers des particules. D'autres algorithmes ont été développés pour suivre ce type de particules. Dans la suite, nous présentons un de ces algorithmes que nous avons utilisé dans cette thèse, ainsi qu'un algorithme que nous avons nous même développé, à partir d'algorithmes existants.

Algorithme de corrélation

Il est possible de suivre des particules de forme quelconque mais inchangée au cours du temps en utilisant un algorithme de corrélation d'image. La corrélation d'image a été dans un premier temps utilisée en Particle Image Velocimetry (PIV) avant d'être appliquée au suivi de particules individuelles. En début de film, on prend une photo de référence de chaque particule que l'on cherche à suivre. C'est le noyau, qui est un carré de pixel $\{I_{ref}(i, j)\}$, de taille $d \times d$, où d correspond à la taille moyenne en pixel d'une particule. Les positions de particules suivies sont de plus initialisées. On suit ensuite un processus itératif pendant lequel on cherche pour chaque particule, la position qui maximise la corrélation entre l'image de référence et l'image à un instant $t + 1$:

$$Cr(x, y) = \frac{\langle I_{t+1}(x + i, y + j) I_{ref}(i, j) \rangle_{i,j} - \langle I_{t+1} \rangle_{i,j} \langle I_{ref} \rangle_{i,j}}{\sqrt{\langle (I_{t+1}(x + i, y + j) - \langle I_{t+1} \rangle_{i,j})^2 \rangle_{i,j} \langle (I_{ref}(i, j) - \langle I_{ref} \rangle_{i,j})^2 \rangle_{i,j}}}, \quad (4.2)$$

au plus proche de la position de la particule à un instant t . Dans un premier temps la position (x_0, y_0) du maximum de Cr est déterminé au pixel près. Puis un ajustement de $Cr(x, y)$ par un profil quadratique sur le carré de 9 pixels entourant le maximum pixelisé permet de déterminer la position du centre avec une précision sub-pixel. On est capable ainsi de mesurer les trajectoires d'objets dont le motif d'intensité change peu au cours du film.

Cet algorithme est plus efficace pour le suivi de particule que l'algorithme mentionné précédemment (centroïde), notamment pour des objets bien définis (image à haut rapport signal sur bruit) [Cheezum et al., 2001]. Il existe une variante de cet algorithme de corrélation, utilisée en imagerie médicale [Bohs et al., 1993], qui minimise la somme des différences absolues entre le noyau et l'image courante pour trouver la position. Une implémentation de l'algorithme de corrélation a été réalisée pour le logiciel de traitement d'image ImageJ par Olivier Cardoso [Abou and Gallet, 2004, Abou et al., 2008, Bohec et al., 2012, Cardoso, 2012, Gallet et al., 2009]. Une partie des données de la présente thèse a été analysée en utilisant cet algorithme, quand le profil d'intensité des particules change peu. Cela est une bonne approximation quand le déplacement total selon z de la particule tout au long du film n'excède pas 1 – 2 diamètres, pour des particules observées à l'objectif $\times 100$.

Il sera par la suite cependant utile de mesurer le mouvement des sondes sur des distances supérieures à leur diamètre. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une méthode de suivi qui ne soit pas sensible au changement de motif quand la particule bouge par rapport au plan focal

du microscope. Pour cela, un algorithme qui permet de suivre une particule dans ces conditions défavorables a été développé pendant cette thèse.

4.1.2 Algorithme de détection de particule utilisant la circularité des profil d'intensité

Définition de la circularité

L'algorithme se base sur une observation simple : quelle que soit la hauteur de la sonde sphérique par rapport au plan focal, le motif de diffraction reste toujours circulaire. Pour détecter une particule, il faut donc mesurer une quantité qui mesure la circularité du profil d'intensité autour d'une position donnée. Cette quantité sera alors extrême à l'endroit où le profil d'intensité est parfaitement circulaire, qui sera nécessairement le centre de la particule. La quantité que nous proposons pour mesurer cette circularité, notée C est la suivante :

$$C(x_0, y_0) = \int_{r=0}^{R_{max}} \frac{\langle (I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) - \langle I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) \rangle_{\delta\mathbf{r}^2=r^2})^2 \rangle_{\delta\mathbf{r}^2=r^2}}{\langle I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) \rangle_{\delta\mathbf{r}^2=r^2}^2} dr, \quad (4.3)$$

où les vecteurs sont bidimensionnels. Pour évaluer C , on calcule la variance de l'intensité sur un cercle de rayon r centré en $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$, puis on somme toutes les variances entre $r = 0$ et R_{max} , qui est pris égal au rayon moyen d'une particule. On appelle circularité la quantité C .

La circularité est minimale au centre des particules

Cette quantité est nulle au centre d'un profil d'intensité circulaire et croît quand on s'éloigne de ce centre. En effet, un profil d'intensité circulaire, centré en \mathbf{r}_1 , non bruité, s'écrit en toute généralité $I(\mathbf{r}) = f((\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)^2)$, où f est une fonction quelconque. On peut donc écrire $I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r})$ sous la forme $I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) = f((\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1)^2 + 2\delta\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1) + \delta\mathbf{r}^2)$. Si l'on pose $\epsilon = (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1)$, qui peut être supposé petit si \mathbf{r}_0 est proche du centre \mathbf{r}_1 , en faisant un développement limité, on trouve :

$$I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) = f(\delta\mathbf{r}^2) + 2\delta\mathbf{r} \cdot \epsilon f'(\delta\mathbf{r}^2) + \epsilon^2 f'(\delta\mathbf{r}^2) + 2(\delta\mathbf{r} \cdot \epsilon)^2 f''(\delta\mathbf{r}^2), \quad (4.4)$$

d'où l'on peut aisément déduire que

$$\langle (I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) - \langle I(\mathbf{r}_0 + \delta\mathbf{r}) \rangle_{\delta\mathbf{r}^2=r^2})^2 \rangle_{\delta\mathbf{r}^2=r^2} = 2\epsilon^2 r^2 (f'(r^2))^2, \quad (4.5)$$

au premier ordre non nul en ϵ . On en vient alors à l'expression de la quantité C , en un point \mathbf{r}_0 de l'image, distant de ϵ , du centre d'un profil d'intensité circulaire :

$$C(\mathbf{r}_0) = 2\epsilon^2 \int_{r=0}^{R_{max}} r^2 \left(\frac{f'(r^2)}{f(r^2)} \right)^2 dr + O(\epsilon^3). \quad (4.6)$$

C est donc une forme quadratique à proximité du centre du profil d'intensité. Il faut noter que seul un profil d'intensité entièrement plat (f' nul en tout points) annule le coefficient de la forme quadratique, et que ce coefficient est d'autant plus grand (et donc le centre d'autant plus facile à détecter), que le profil d'intensité est marqué (f varie fortement avec la distance).

Effet du bruit

L'intensité détectée à un instant donné par chaque pixel de la caméra est la superposition d'un profil d'intensité exact et d'un bruit sur l'intensité, provenant du bruit thermique que subissent les électrons dans les senseurs de la caméra (*shot noise*). Ce bruit est non corrélé spatialement et son amplitude (mesuré par la variance temporelle du bruit) dépend de l'intensité lumineuse reçue au pixel considéré. Pour une particule de latex, l'intensité varie de 20% environ sur tout le profil d'intensité. L'amplitude du bruit ne varie donc que peu sur tout le profil d'intensité. On peut supposer, en première approximation, que le bruit sera non corrélé spatialement et non corrélé au profil d'intensité exact, donc à f . Dans ce cas, le seul effet du bruit sur C est de lui rajouter une constante, qui n'est autre que l'intégrale de la variance du bruit. Autrement dit, si $I(\mathbf{r}) = f((\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)^2) + I_{\text{bruit}}(\mathbf{r})$, où $\langle I_{\text{bruit}}(\mathbf{r}) f((\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)^2) \rangle = 0$ et $\langle I_{\text{bruit}}(\mathbf{r}) \rangle = 0$, alors

$$C_{\text{bruit}}(\mathbf{r}_0) = A + 2\epsilon^2 \int_{r=0}^{R_{\text{max}}} r^2 \left(\frac{f'(r^2)}{f(r^2)} \right)^2 dr + O(\epsilon^3), \quad (4.7)$$

où $A = \int_{r=0}^{R_{\text{max}}} \langle (I_{\text{bruit}} - \langle I_{\text{bruit}} \rangle)^2 \rangle dr$.

Carte de la circularité autour d'une particule

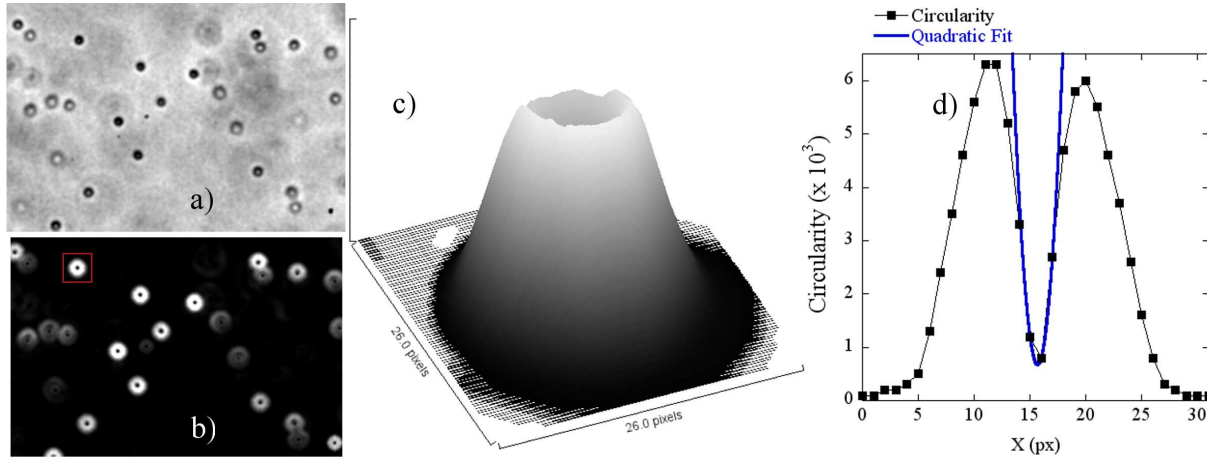


FIGURE 4.2 – Calcul du paramètre de circularité C . (a) Particules de latex en suspension. (cf. fig. 4.1 pour détails). (b) Le paramètre de circularité, calculé à partir de l'image (a), tel que dans l'algorithme, pour chaque pixel de l'image, avec $R_{\text{max}} = 7$ px, ce qui correspond au rayon moyen des particules. Les différents niveaux de gris correspondent à différentes valeurs de C . Les particules de latex ressortent très clairement grâce C . (c) Profil bidimensionnel du paramètre de circularité de la particule encadrée en rouge dans (b). C'est un profil en cratère de volcan. (d) Profil de circularité suivant la direction x , pour cette même particule. Pour déterminer la position du centre de la particule, on peut ajuster quadratiquement (courbe bleue) le profil d'intensité en utilisant les pixels entourant le minimum local de circularité.

La figure 4.2 permet de se faire une idée plus précise des valeurs que prend la circularité autour d'une particule à détecter. Dans la figure 4.2-b), $C(\mathbf{r}_0)$ est calculée en tous les pixels de

l'image 4.2-a), avec $R_{max} = 7$ px. L'implémentation du calcul de C est décrite en détail dans les paragraphes suivants. On constate que C est très faible dans les vides de particules. En effet quand il n'y a pas de profil distinctif (*i.e.* $f = cste$), la valeur de C ne contient que les fluctuations intégrées du bruit. C autour d'une particule présente un profil toujours de même forme, que la particule apparaisse claire ou sombre. Cette forme est un cratère de volcan (fig. 4.2-c)), minimum au centre de la particule puis croissant à mesure que l'on s'en éloigne. C atteint un maximum, puis décroît à nouveau pour atteindre la valeur de fond, quand on est loin de toute particule. C est très élevée au bord de la particule, à cause de la très forte dissymétrie du profil d'intensité autour des pixels du bord de la particule. Comme prédit par l'équation 4.7, on peut ajuster C autour du centre par une forme quadratique, en utilisant les pixels directement voisins du minimum local de C (figure 4.2-d)), Ce qui permet la détermination du centre de la particule (considéré comme le lieu du minimum de C) avec une précision sous-pixel. À la majorité des pixels de l'image correspond un C très faible, on ne peut donc pas mettre en évidence les particules en utilisant les minima de C . Il faudra donc initialiser les positions des particules, puis les suivre pas-à-pas tout le long du film.

Définition de l'algorithme

Ayant en tête ces considérations, nous construisons l'algorithme suivant : Sur un ensemble d'images successives, éventuellement pré-traités, contenant des particules circulaires,

- on sélectionne "à la main" les positions initiales des centres des particules,
- on fixe le R_{max} , arbitrairement, pour correspondre à la taille des particules,
- pour chaque instant t , pour chaque particule :
 - on cherche dans un carré de demi-longueur d_M , centré en la position détectée à l'instant précédent $t - 1$, appelé zone de recherche, le pixel pour lequel la circularité C est minimum,
 - on calcule C pour ce pixel et les 8 qui lui sont immédiatement adjacents,
 - on ajuste la forme quadratique $a + b(x - x_0)^2 + c(y - y_0)^2$ à C sur ce carré de 9 pixels,
 - les paramètres (x_0, y_0) sont la mesure putative de la position du centre de la particule à l'instant donné,
 - si (x_0, y_0) se trouve en dehors du carré de 9 pixels, une erreur est comptée pour la particule considéré, sinon (x_0, y_0) est confirmée comme la position à l'instant t ,
 - on itère le processus à l'instant suivant,
- seules les trajectoires ne contenant aucune erreur sont conservées.

Le calcul de la circularité est implémenté de la façon suivante :

$$C_{impl}(x_0, y_0) = \sum_{p=1}^{R_{max}} \sum_{q=0}^p \frac{\sum_{(i,j)=\{(\pm p, \pm q), (\pm q, \pm p)\}} I^2(x_0 + i, y_0 + j)}{\left(\sum_{(i,j)=\{(\pm p, \pm q), (\pm q, \pm p)\}} I(x_0 + i, y_0 + j) \right)^2} - 1 \quad (4.8)$$

Avant de tester cet algorithme sur des films simulés et dans des fluides modèles, considérons d'abord quelques uns de ses avantages et limitations évidents. Cet algorithme nous permet de constituer naturellement un ensemble de trajectoires qui ont toutes la même durée, celle du film. Il ne peut s'appliquer que sur des particules bien définies, qui ne sortent pas de la zone d'observation. La forme en cratère du profil de circularité impose une limite sur la distance maximale parcourue entre 2 frames. En effet, si la zone de recherche de taille $(2d_M + 1)^2$ comprend un pixel extérieur à la particule où C est plus petit que la valeur au centre, l'algorithme le considérera à tort comme un

centre. L'étape de fit quadratique disqualifiera ensuite la particule. On peut estimer grossièrement que cette situation a lieu si le déplacement entre deux images δx est tel que $\delta x + d_M < R_{circ}$, où R_{circ} est le rayon au delà duquel C rejoint la valeur de fond. Pour un $R_{max} = 7$ px, et des particules de latex de $1 \mu\text{m}$ de diamètre dans une suspension de particules de pNIPAm observé à l'objectif $\times 100$ et filmé à la caméra Eosens, la situation la plus commune dans cette thèse, R_{circ} est au minimum de l'ordre de 10 px. Comme d_M est la distance de déplacement maximum mesurable (*i.e.* $\delta x < d_M$), on ne peut pas mesurer des trajectoires pour lesquelles le déplacement entre deux images excède typiquement 5 px, soit $0.7 \mu\text{m}$. Dans le moins visqueux des fluides que l'on utilise, l'eau ($\eta_{eau} \simeq 10^{-3} \text{ Pa.s}$), pour que tous les déplacements ayant lieu entre 2 frames soient inférieurs au déplacement mesurable (*i.e.* $5 \sqrt{MSD(t)} < 0.7 \mu\text{m}$)¹, le temps t minimum entre deux frames doit être de $1/75$ s. Notre camera est capable d'enregistrer à des fréquences plus grandes que 75 im./s, donc même dans les fluides les moins visqueux, on sera capable de suivre les particules.

4.2 L'algorithme de suivi de particule, tests

Nous allons maintenant tester l'algorithme de détection utilisant la circularité, que nous avons implémenté sous la forme d'un plugin ImageJ, écrit en Java. Dans un premier temps, nous testerons l'algorithme sur des films simulés de mouvement brownien, puis nous utiliserons des suspensions de latex dans des mélanges glycérol-eau, qui sont des fluides purement visqueux. Nous comparerons également les performances de l'algorithme utilisant le paramètre de circularité avec celles de l'algorithme de corrélation d'image, dans les expériences.

4.2.1 Films simulés

Nous simulons le mouvement purement brownien de particules en deux dimensions. Les particules sont disposées à l'instant initial sur les nœuds d'un réseau triangulaire (par soucis d'économie d'espace et de simplicité). Pour chaque particule, on tire à chaque pas de temps un déplacement bidimensionnel pris dans une distribution gaussienne, dont la variance δx_0 est pré-sélectionnée, au début du film, de sorte que chaque particule suit un mouvement purement Brownien, son déplacement quadratique moyen valant $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2\delta x_0^2 t$, où t est le lag time en nombre d'images. On construit de cette façon pour chaque particule une trajectoire dont les déplacements élémentaires sont distribués de façon gaussienne. Il n'existe aucune corrélation entre particules, dans cette simulation. Chaque image du film à construire est ensuite remplie avec une valeur de fond constante I_{mean} , auquel est ajouté un profil d'intensité pour chaque particule. Ce profil est une double gaussienne construite de la façon suivante : au pixel situé en $\mathbf{r} = (x, y)$, distant de moins de 25 px du centre $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ de la particule i , on ajoute la valeur suivante :

$$I_{add}(\mathbf{r}) = I_{mean} \left(A \exp \left(-a (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2 \right) - B \exp \left(-b (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2 \right) \right), \quad (4.9)$$

1. pour une distribution gaussienne de déplacement, un déplacement cinq fois supérieur à la racine du déplacement quadratique moyen est hautement improbable

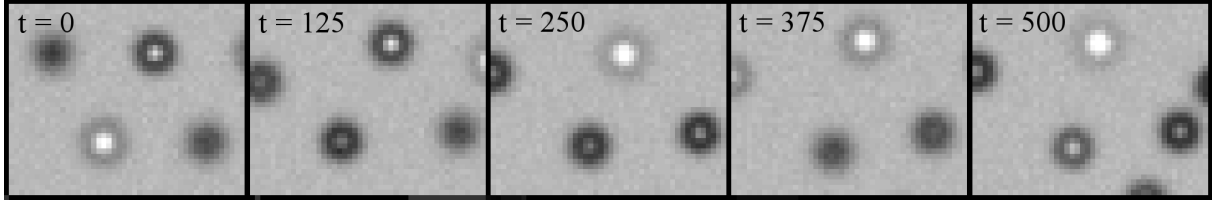


FIGURE 4.3 – clichés extraits d’un film simulé de particule. L’intensité moyenne est de $I_{mean} = 70$ niveaux de gris (ndg), la variance du bruit d’intensité est de $\delta I = 1$ ndg, la variance de la distribution de déplacement des particules est de $\delta x_0 = 0.2$ px, et $\delta s = 0.1$ dans cette simulation.

où les paramètres A , a , B , b sont spécifiques à chaque particule et choisis de la façon suivante :

$$\begin{aligned} A &= 1.3(0.5 + s)^2(6 - 20s + 19s^2) \\ B &= A - s \\ b &= 0.136(1 - \|s\|) \\ a &= 4b - 80b^2 + 1200b^3 - 5600b^4 \end{aligned} \tag{4.10}$$

avec s un paramètre tiré uniformément dans $[-0.5; 0.5]$, pour chaque particule, au début du film. Ces valeurs ont été choisis pour mimer les profils d’intensité diffractée de particules de latex de $1 \mu\text{m}$ observées avec l’objectif $\times 100$ et filmées avec la caméra Eosens. Dans le but de mimer le mouvement suivant z , qui induit un changement lent du profil d’intensité, on fait évoluer lentement le paramètre s , en tirant uniformément l’incrément de s d’une image à l’autre dans un intervalle centré en 0 et de taille prédéfinie δs . Enfin un shot noise artificiel peut être ajouté aux images. Dans ce cas, on ajoute à chaque pixel une intensité de bruit prise dans une distribution gaussienne de variance δI fixée au début de la simulation. Quelques images issues d’un film simulé sont visibles en figure 4.3. On y voit des profils d’intensité qui miment raisonnablement les expériences et qui fluctuent en fonction du temps.

La circularité permet de mesurer la dynamique des sondes

L’algorithme de suivi de particule défini en section 4.1.2 est appliqué sur ces films simulés. Dans un premier temps, l’algorithme est appliqué sur un film sur lequel il n’a pas été ajouté de shot noise ($\delta I = 0$), et pour lequel $\delta x_0 = 0.1$ px. La figure 4.4-a) présente la comparaison entre un extrait typique de la trajectoire détectée par l’algorithme à partir du film et la trajectoire directement issue de la simulation d’une des particules du film. Les deux trajectoires sont en très bon accord. Il existe cependant un léger écart entre ces trajectoires, qui nous renseigne sur les limites de la détection. L’écart typique entre les positions directement issues de la simulation et les positions détectées est de l’ordre de 0.03 ± 0.01 px.

La figure 4.4-b) compare le déplacement quadratique moyen (MSD) des particules calculé à partir des trajectoires détectées et directement issues des simulations, tracé en fonction du lag time t . L’accord est parfait pour les grands lag times ($t > 5$). Pour les petits lag times, le MSD « détecté » est supérieur au MSD « simulé ». De la même façon que dans la figure 4.4-a), ceci reflète la limite et les erreurs de détection. Suivant Savin et Doyle (ref. [Savin and Doyle, 2005a,b]), on mesure l’erreur statique et l’erreur dynamique associée au suivi de particule. Elles sont données, dans le cas présent de particules ayant un mouvement purement diffusant, par

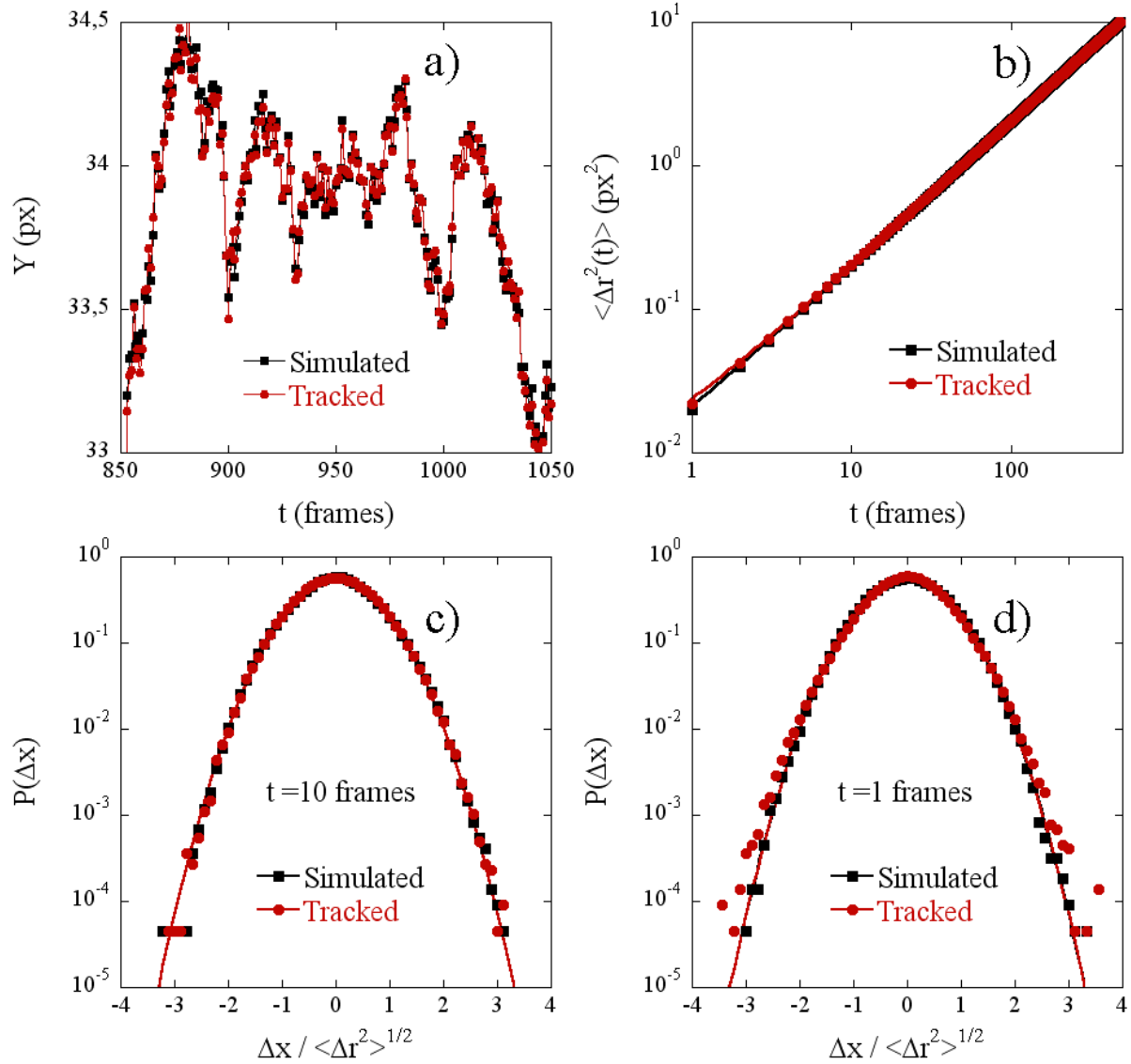


FIGURE 4.4 – Comparaison entre trajectoires directement issues de la simulation (noir) et issues de l’algorithme de suivi de particule utilisant la circularité (rouge), avec $R_{max} = 7$ px, pour un film d’intensité moyenne $I_{mean} = 70$ ndg, de bruit d’intensité nul ($\delta I = 0$), durant $2 \cdot 10^3$ images et contenant 100 particules. Les paramètres de la dynamique des particules sont $\delta x_0 = 0.1$ px et $\delta s = 0.1$. (a) Position verticale en fonction du temps. Les trajectoires réelles sont suivies très précisément : l’écart typique entre trajectoire réelle et trajectoire détectée est de ± 0.03 px. (b) Déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du lag time. L’écart à petit lag time entre les deux courbes reflète la limite de résolution. Les courbes en trait plein sont des ajustements par l’équation 4.11. On trouve un coefficient de diffusion de $4D = (1.99 \pm 0.05) 10^{-2}$ px²/image en accord avec le $2 \cdot 10^{-2}$ px²/image attendu. L’erreur statique est de $2\epsilon^2 = 4 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ px². (c) Distribution de probabilité des déplacements pour $t = 10$ images. Les déplacements sont renormalisés par la racine carré du MSD correspondant. La courbe en trait plein est un ajustement parfait par une gaussienne, sans paramètre ajustable. (d) Idem (c) pour $t = 1$ image. On voit apparaître pour ce petit lag time une légère non-gaussianité du fait de la limite de résolution.

l'équation :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2dD \left(t - \frac{\sigma}{3} \right) + 2\epsilon^2, \quad (4.11)$$

où d est la dimension de l'espace ($d = 2$ ici), D est le coefficient de diffusion des particules, σ est le temps d'exposition de la camera ($\sigma = 0$ pour ces simulations), $\sigma/3$ étant l'erreur dynamique associée, et ϵ est l'erreur statique de la détection de particule, qui nous donne la limite de résolution de cette détection, dans les conditions données.

L'ajustement des courbes de la figure 4.4-b) par l'équation 4.11 conduit à une erreur statique de $2\epsilon^2 = 4 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ px}^2$, où la barre d'erreur provient de l'ajustement du MSD « simulé », soit une erreur de $\epsilon = 0.04 \pm 0.02 \text{ px}$, en accord avec la valeur trouvée grâce à l'analyse des trajectoires. Pour le suivi de particule le plus simple qui soit, où une tâche circulaire de N points à la couleur 1 est suivie sur un fond de couleur 0, la précision de la détermination du centre est de $1/\sqrt{N} \text{ px}$. Ici, on peut prendre $N = R_{max}^2 = 49 \text{ px}^2$, ce qui donne une erreur de base de 0.14 px , qui est 3 fois supérieure à l'erreur commise avec notre algorithme, qui est donc très efficace dans ces conditions.

On peut se demander pourquoi un film qui n'a aucun bruit ajouté ne permet pas une précision infinie dans la détection de la position du centre. Cela vient de la façon dont le film est créé. Les profils d'intensité des particules sont continus, cependant, les images créées, comme les images issues des cameras, sont des images 8-bit. Chaque pixel peut donc prendre 256 valeurs discrètes de niveau de gris (ndg). Les profils d'intensité continus sont donc discrétisés et arrondis à l'entier près lors de la création de l'image. Cela crée une déformation des profils, inévitable avec des images en 8-bit, qui explique l'écart entre les trajectoires directement issues de la simulation et les trajectoires détectées sur les films simulés. Notons que cette discrétisation des profils d'intensité peut être assimilée à un bruit sur l'intensité lumineuse, réparti uniformément (en première approximation) sur $[-0.5; 0.5]$ ndg. L'écart-type d'un tel bruit est de l'ordre de 0.3 ndg .

Intéressons nous maintenant à la statistique des déplacements détectés. Les figures 4.4-c) et 4.4-d) comparent les distributions de déplacements détectés et celles directement issues des simulations, pour deux lag times, $t = 10$ (c) et $t = 1$ (d). Pour chaque lag time, on attend une distribution de déplacements gaussienne et c'est ce qui est observé effectivement pour les distributions issues des simulations (fig. 4.4-c) et -d)). Pour $t = 10$ images (fig. 4.4-c)), lag time pour lequel le MSD est bien au dessus de la limite de résolution, la distribution de déplacement obtenue est parfaitement gaussienne, comme attendu. Pour $t = 1$ image (fig. 4.4-d)), lag time pour lequel le MSD est proche de la limite de résolution, la distribution de déplacement s'écarte légèrement de la gaussienne. Ceci signifie que lors de l'analyse de nos données, qui portera notamment sur la non-gaussiannité des distributions de déplacement, une attention particulière doit être portée à la proximité du système de la limite de résolution, pour discriminer entre un effet physique et un effet de cette limite.

Bruit et limite de résolution

L'analyse précédente, qui a été réalisée sur un film auquel aucun bruit aléatoire n'a été rajouté, a mis en évidence l'importance cruciale de la limite de résolution. Nous allons maintenant ajouter un bruit gaussien sur l'intensité, d'écart-type δI variable, et voir comment évolue notamment la limite de résolution de l'algorithme de suivi.

Sur des images bruitées, la détection peut être difficile, l'algorithme de suivi se trompant

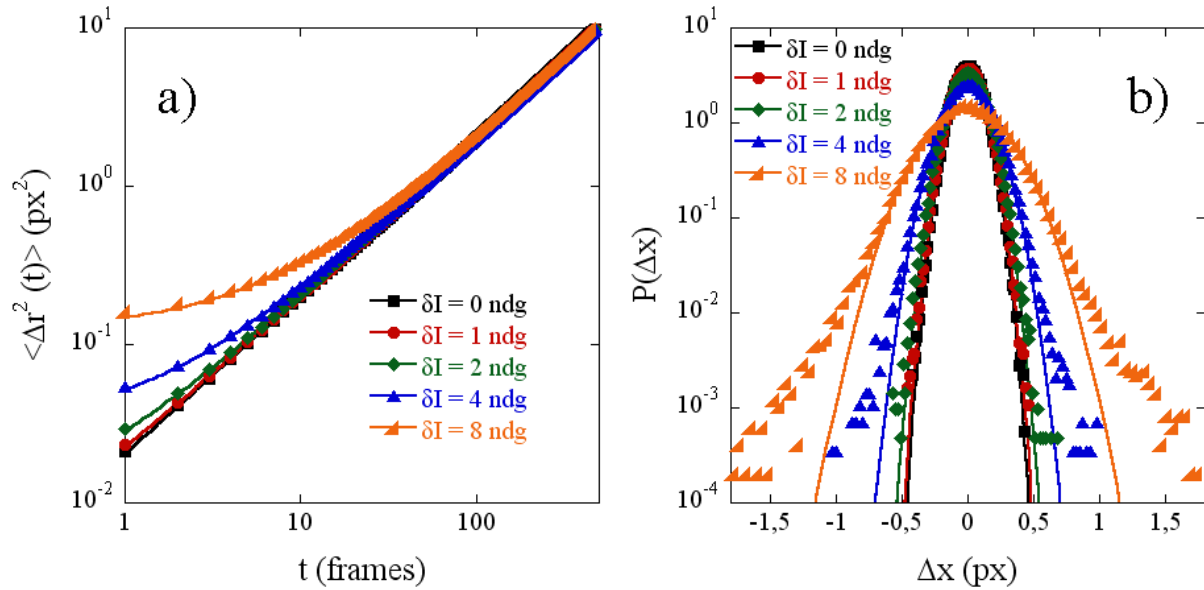


FIGURE 4.5 – Influence du bruit d'intensité sur la détection. Pour un même film ($I_{mean} = 70$ ndg, $\delta x_0 = 0.1$ px et $\delta s = 0.1$), différents niveaux de bruit d'intensité δI sont ajoutés. Les images sont prétraitées en leur appliquant un flou gaussien de largeur 1 px. (a) MSD en fonction du lag time. Les courbes en trait plein sont des ajustements par l'équation 4.11. Plus δI est grand, plus la limite de résolution est élevée. (b) Distribution de probabilité des déplacements détectés des particules pour le lag time $t = 1$ image. Les courbes en trait plein sont des ajustements par des gaussiennes de largeur ajustée. L'augmentation du niveau de bruit d'intensité a deux effets sur la distribution : celle-ci s'élargit et des queues non-gaussiennes se développent pour les grands déplacements. Le film $\delta I = 8$ ndg correspond en pratique à un niveau de bruit bien plus grand que ceux des films expérimentaux.

tellement, qu'il perd la trace d'un certain nombre de particules. Pour limiter cet effet, on applique conventionnellement un prétraitement à l'image, c'est-à-dire un ensemble de filtres qui doivent améliorer sa qualité et ainsi améliorer le résultat du suivi de particule. La figure 4.5 présente les résultats du suivi de particule pour le même film sur lequel des bruits de différentes amplitudes ont été appliqués. A chacun des films bruités, on a appliqué un filtre flou gaussien de rayon 1 px préalablement au suivi de particule². Grâce à ce flou, aucune particule n'est perdue par l'algorithme pendant le suivi, quelque soit le bruit.

Dans la figure 4.5-a), le MSD est tracé en fonction du lag time. Quand le niveau de bruit augmente, le MSD à petit temps prend des valeurs de plus en plus élevées, on voit se former un plateau de MSD à petit lag time pour les niveaux de bruit les plus élevés. On peut ajuster les courbes par l'équation 4.11, l'effet du niveau de bruit étant donc une augmentation de l'erreur statique, donc de la limite de résolution, de l'algorithme de suivi de particule.

La figure 4.5-b) représente les distributions de déplacements détectés pour les différents niveaux de bruit. Quand le niveau de bruit est nul ou faible, les distributions sont parfaitement

2. Dans un flou gaussien, la valeur de chaque pixel est remplacée par une moyenne pondérée de ce pixel et de ses voisins, où les pondérations sont calculées par $p_i = \exp(-r_i^2/2R^2)$, où r_i est la distance entre le pixel de calcul et le pixel i et R est le rayon du flou gaussien

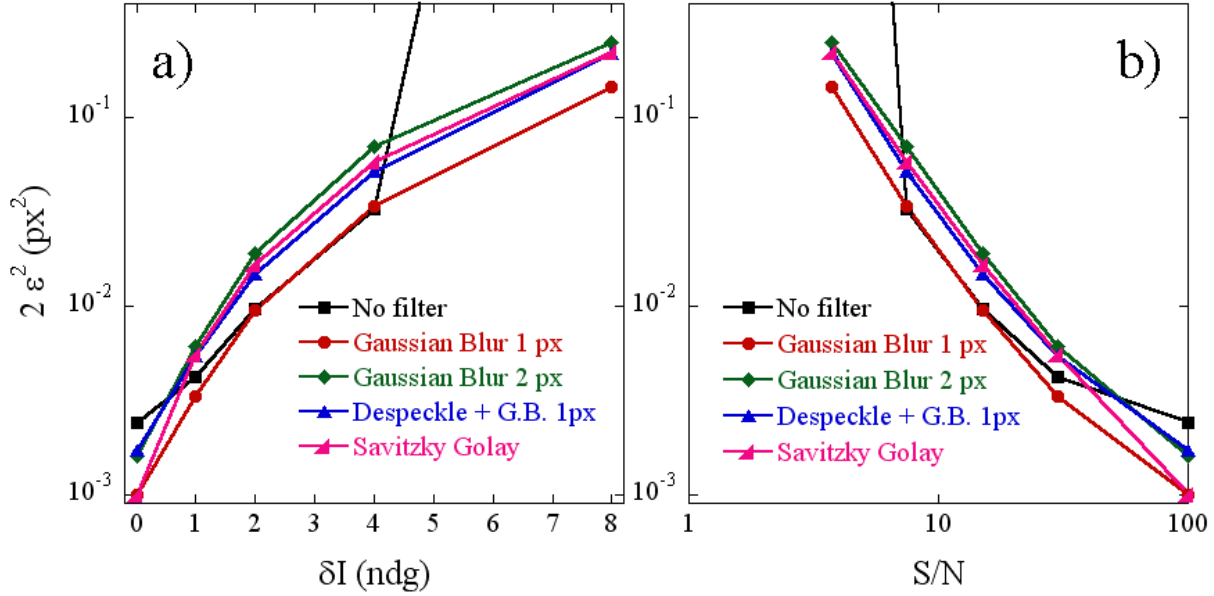


FIGURE 4.6 – Erreur statique, mesurée en ajustant le MSD mesuré par l'équation 4.11 (cf. figure 4.5-(a)) pour différents types de prétraitements de l'image en fonction de (a) l'écart-type δI du bruit gaussien ajouté, (b) le rapport signal sur bruit extrait de cette variance. ■, les résultats quand aucun prétraitement n'est appliqué; ●, un flou gaussien de rayon 1 px est appliqué; ◆, un flou gaussien de rayon 2 px; ▲, un filtre médian suivi d'un flou gaussien tout deux de rayon 1 px; ▼, un filtre de Savitzky et Golay. La limite de résolution est d'autant plus faible que le rapport signal sur bruit est grand. L'application d'un flou gaussien de largeur 1 px est celui des prétraitements que nous avons essayé qui minimise l'erreur statique. On ne peut espérer avoir une erreur statique plus petite que $\epsilon_{min} = 0.02 \text{ px}$.

gaussiennes, ce qui nous permet d'identifier un des effets du flou gaussien, en comparant avec la figure 4.4-d), qui est de réduire la non-gaussiennité des distributions de déplacements proche de la limite de résolution. Quand le niveau de bruit augmente, l'effet de la proximité de la limite de résolution se fait sentir à la fois par un élargissement de la distribution (car le MSD mesuré augmente avec le niveau de bruit) et par le développement de queues non-gaussiennes aux grands déplacements.

L'erreur statique mesurée par l'ajustement de la figure 4.5-a) est portée en fonction du niveau de bruit δI dans la figure 4.6-a) pour différents prétraitements de l'image, ainsi qu'une référence où aucun prétraitement n'est appliqué. Ces prétraitements sont des filtres gaussiens de différents rayons, un filtre médian sur le carré 3×3 entourant chaque pixel ("despeckle") suivi d'un filtre gaussien, et un filtre de Savitzky et Golay [Savitzky and Golay, 1964], qui ajuste le profil d'intensité localement par un polynôme³. La figure 4.6-b) présente l'erreur statique mesurée en fonction cette fois du rapport signal sur bruit S/N , qui est relié directement au niveau de bruit δI ⁴.

3. dans le cas présent, le polynôme est d'ordre 4 et la zone sur laquelle on fait l'ajustement est un carré de taille $11 \times 11 \text{ px}^2$

4. S/N est le rapport entre une intensité caractéristique du profil d'intensité des objets à détecter I_{feat} et une intensité caractéristique du bruit, que l'on prend égale à l'écart type du bruit. L'écart type du bruit vaut $(\delta I + 0.3)$, où 0.3 est l'écart type du "bruit" provenant de la discrétisation des valeurs réelles du profil d'intensité.

Quel que soit le prétraitement appliqué, l'erreur statique augmente avec le niveau de bruit δI (et diminue donc quand S/N augmente). Quand aucun prétraitement n'est appliqué, le nombre de particules suivies d'un bout à l'autre du film diminue avec le niveau de bruit ce qui réduit artificiellement l'erreur statique, car ce sont les particules pour lesquelles l'algorithme fait le plus d'erreur qui sont perdues (pour $\delta I = 0, 1$ et 2 toutes les particules sont suivies, pour $\delta I = 4$, 30% seulement des particules sont suivies et aucune pour $\delta I = 8$). Le prétraitement qui minimise l'erreur statique est un flou gaussien de rayon 1 px. Pour les S/N les plus élevés, on descend jusqu'à une erreur statique de $\epsilon_{min} = 0.02$ px en appliquant le prétraitement le plus efficace. Dans les rapports signal sur bruit les plus bas, l'erreur statique peut monter jusqu'à $\epsilon = 0.4$ px.

En conclusion, l'application de l'algorithme de suivi de particules sur des films simulés nous a permis de vérifier que celui-ci est effectivement capable de suivre des particules circulaires dont le profil d'intensité change fortement en fonction du temps. Nous avons mis en évidence l'importance cruciale du niveau de bruit des images sur la qualité de la détection, qui se manifeste à la fois sur le déplacement quadratique moyen des particules et sur les distributions de déplacements. Nous avons mis en évidence l'utilité du concept d'erreur statique, défini par Savin et Doyle [Savin and Doyle, 2005a], pour définir la limite de résolution de notre technique, qui dans les meilleurs conditions peut être aussi faible de $\epsilon = 0.02$ px.

4.2.2 Films expérimentaux

Nous allons maintenant tester l'algorithme de suivi de particules dans des films expérimentaux de sondes de polystyrène (diamètre $1 \mu\text{m}$) suspendues dans des fluides visqueux. Le fluide utilisé est un mélange de glycérol et d'eau, contenant 73 ± 2 % en volume (77 ± 2 % en masse) de glycérol, de viscosité tabulée de $\eta = 42 \pm 8$ mPa s à $T = 25^\circ\text{C}$. Les films sont pris avec la caméra Eosens (1 px = $0.138 \mu\text{m}$), dans des conditions expérimentales typiques. La fréquence d'acquisition est de 50 im./s, avec un temps d'exposition de 19.94 ms. L'éclairement est tel que le niveau de gris (ndg) moyen du fond est de 130, avec un bruit d'intensité gaussien de variance 7 ndg. Les sondes ont des profils d'intensité dont les extrema sont 50 et 200 ndg. Le rapport signal sur bruit est donc de $S/N = 10$. Nous enregistrons 10 films, chacun de ces films contenant environ 130 sondes. 1473 particules sont ainsi suivies. Les deux algorithmes de suivi de particule utilisés dans la thèse, l'algorithme utilisant la corrélation d'image et l'algorithme utilisant le paramètre de circularité, sont utilisés pour suivre les sondes, et leur performances sont comparées.

Le déplacement quadratique moyen (MSD) $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, moyenné sur les temps initiaux et les sondes, est porté en fonction du lag time dans la figure 4.7. Dans un fluide purement visqueux, l'équation 4.11 doit décrire le MSD, avec un coefficient de diffusion $D = k_B T / 6\pi\eta R$, où R est le rayon des sondes. L'ajustement de cette équation avec les données donne un résultat excellent, et nous permet de déterminer l'erreur statique des algorithmes dans ces conditions. Les deux algorithmes ont une erreur statique de $\epsilon = 0.03$ px = 5 nm. Cette résolution est un peu meilleure que la résolution déterminée pour les centroïdes, de 0.05 px, déterminée par Crocker et Grier [Crocker and Grier, 1996].

Il est à noter que l'on peut, en utilisant cette technique, mesurer la rhéologie du fluide suspendant [Mason, 2000, Mason and Weitz, 1995, Mason et al., 1997, Schnurr et al., 1997, Waigh, 2005]. La détermination de la viscosité du fluide suspendant à partir du coefficient de

On prend pour I_{feat} la valeur moyenne de l'écart entre les extrema des profils d'intensité et l'intensité moyenne I_{mean} du film. D'après l'équation 4.9, I_{feat} est proportionnelle à I_{mean} . On trouve $I_{feat} = 0.43 I_{mean}$. On a donc $S/N = 0.43 I_{mean} / (\delta I + 0.3)$

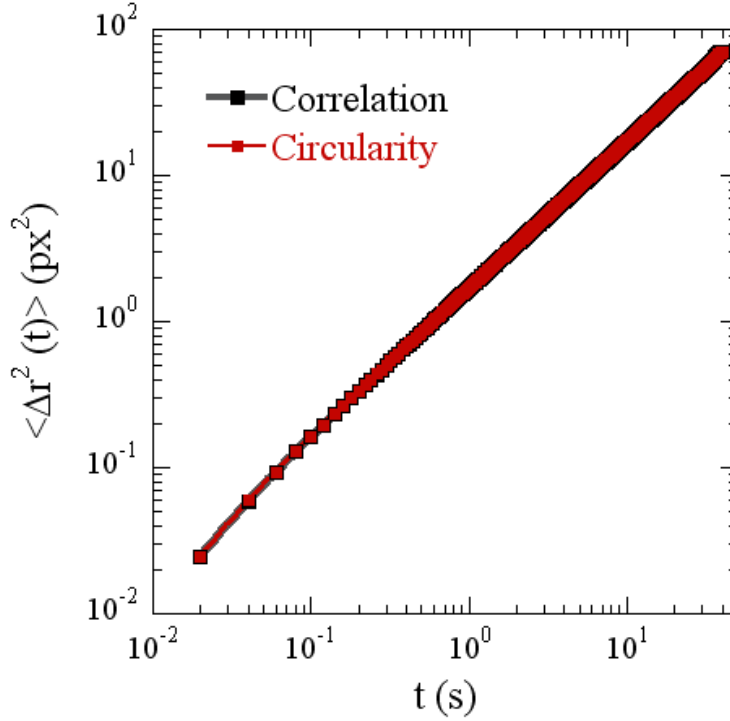


FIGURE 4.7 – Déplacement quadratique moyen, calculé sur 1473 sondes en suspension dans un fluide purement visqueux, mélange glycérol-eau (73 ± 2 %vol de glycérol) à 25°C , en fonction du lag time. Les films ont un S/N = 10 et le temps d'exposition est de $\sigma = 19.94$ ms. Les deux algorithmes testés, Corrélation et Circularité, donnent de résultats quasi-indistinguishables. L'ajustement par l'équation 4.11 permet d'extraire l'erreur statique $2\epsilon^2 = 2 \pm 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ px}^2$, ainsi que le coefficient de diffusion $4D = 1.71 \pm 0.01 \text{ px}^2/\text{s}$, égaux pour les deux algorithmes. En est déduit une viscosité de 53 mPa.s, en accord raisonnable avec la valeur tabulée de 42 ± 8 mPa.s.

diffusion donne une viscosité de 53 mPa.s, qui est en accord raisonnablement bon avec la valeur tabulée de 42 ± 8 mPa.s. L'écart est dû en grande partie à l'incertitude sur la concentration du mélange.

La figure 4.8 présente la distribution des déplacements des sondes, dont le MSD n'est que l'écart type, dans les conditions précédemment décrites, pour deux lag times, $t = 1 \text{ im.} = 0.02 \text{ s}$ et $t = 10 \text{ im.} = 0.2 \text{ s}$. Dans un fluide purement visqueux comme le mélange glycerol-eau, on s'attend à ce que ces distributions soient gaussiennes. Pour l'algorithme de circularité, à tous les lag times, les distributions observées peuvent être ajustées par des gaussiennes sur 5 ordres de grandeur. Pour l'algorithme de corrélation, même si la distribution peut être très bien ajustée sur 4 ordres de grandeur par une gaussienne, on observe à petit lag time un petit nombre d'occurrences de grands déplacements hautement improbables dans une distribution gaussienne. Ces déplacements sont le résultat d'erreurs de l'algorithme, pour les particules qui changent le plus de profil d'intensité au cours du film. L'algorithme utilisant la circularité est donc préférable à l'algorithme utilisant la corrélation, si l'on veut faire des mesures de grande précision, ou avec beaucoup de statistique.

En conclusion, sur des films pour lequel le rapport signal sur bruit est élevé, les deux al-

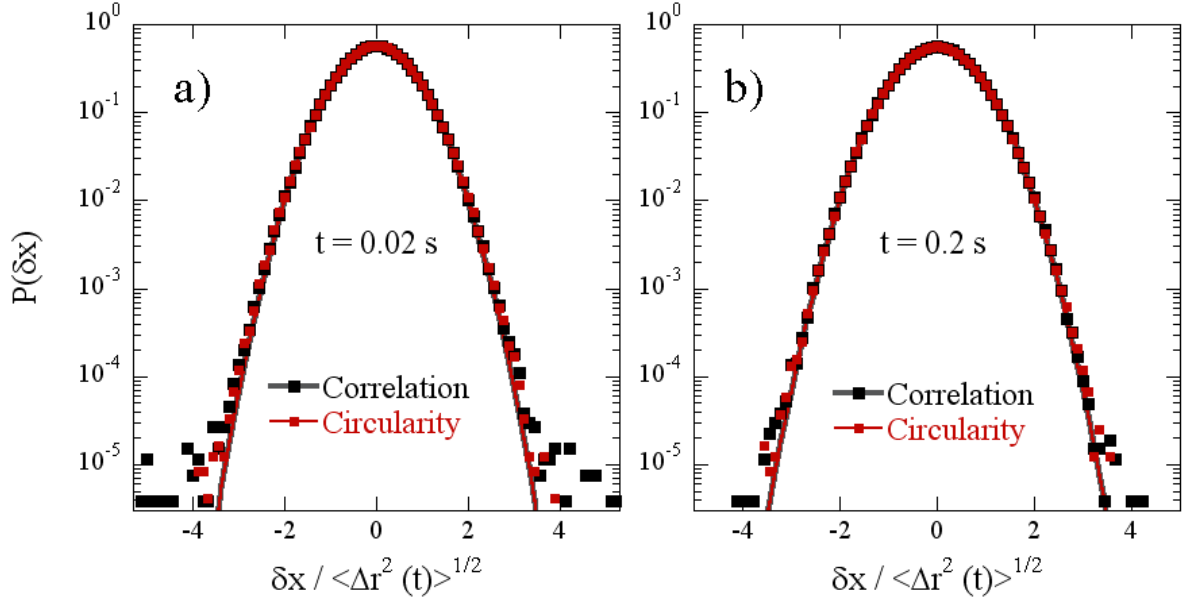


FIGURE 4.8 – distribution des déplacements de 1473 sondes en suspension dans un mélange glycérol-eau (73 %vol de glycérol) à $T = 25\text{ °C}$, pour deux lag times (a) $t = 0.02\text{ s}$ et (b) $t = 0.2\text{ s}$ (films pris à 50 im./s), avec $S/N = 10$ et $\sigma = 19.94\text{ ms}$. Le déplacements sont normalisés par le MSD. Les algorithmes Corrélation et Circularité sont testés. Les distributions sont toutes bien ajustées par une gaussienne (courbes en traits plein). À petit lag time, l’algorithme de corrélation d’image présente une abondance de déplacements anormalement grands, qui marquent des erreurs de la détection, qui n’existent pas pour l’algorithme de circularité. À grand lag time, les distributions sont quasi-parfaitement gaussiennes sur 5 ordres de grandeur, pour les deux algorithmes.

algorithmes de suivi de particules, utilisant la corrélation d’image ou le paramètre de circularité, permettent de mesurer la dynamique des sondes dans des fluides connus, caractérisée par les distributions des déplacements et sa variance, le déplacement quadratique moyen, avec une excellente précision. L’utilisation de l’algorithme Circularité est néanmoins préférable pour des particules diffusant sur de grandes distances pendant le film, ainsi que si des mesures très fines sont nécessaires.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les algorithmes de suivi de particules que nous utilisons pour suivre la trajectoire de sondes sphériques micrométriques, diffusant dans les fluides que nous étudions, observées au microscope. Un premier algorithme se sert de la corrélation d’image pour mesurer les trajectoires. Un second algorithme se sert de la circularité des motifs d’intensité lumineuse que les sondes produisent sur le champ de la caméra.

L’algorithme de circularité, que nous avons développé, permet de suivre des particules qui bougent perpendiculairement au plan focal du microscope et dont le motif d’intensité varie, en restant circulaire. Ces performances sont testées en suivant le mouvement simulé de particules

subissant un mouvement brownien. L'erreur statique de détection de cet algorithme est estimée en analysant le déplacement quadratique moyen mesuré des sondes. Elle peut être aussi petite que 0.02 px dans les conditions les plus favorables. Cette erreur croît quand les films sont de plus en plus bruités.

Les deux algorithmes sont ensuite appliqués au suivi de particules sondes dans un fluide homogène purement visqueux à l'équilibre, une solution aqueuse de glycérol à température ambiante. L'analyse du déplacement quadratique moyen mesuré par les deux algorithmes conduit la détermination d'une erreur statique commune de $\epsilon = 0.03$ px, dans des conditions très proches de celles des expériences dans les suspensions de microgels. L'analyse des distributions de déplacements mesurés des sondes, qui sont gaussiennes comme attendues, nous indique que la corrélation commet quelques erreurs de détections, qui sont dues à des mouvements trop amples des sondes dans la direction perpendiculaire au plan focal de l'objectif du microscope, modifiant le motif d'intensité des sondes. L'algorithme de circularité permet de palier à ce problème.

Nous avons donc à notre disposition deux algorithmes très efficaces pour mesurer la dynamique de sondes observées sous microscope, dont l'un permet de suivre des particules ayant un mouvement de grande amplitude dans la direction perpendiculaire au plan focal.

Chapitre 5

Dynamique spatialement hétérogène dans une suspension de sphères très molles avant et après la transition

Dans cette partie, nous nous intéressons à la dynamique d'une suspension de sphères molles, la suspension de N16 décrite au chapitre 2, quand la fraction volumique en particule augmente, avant et après la transition vitreuse. La dynamique est étudiée par vidéo-microscopie au moyen de sondes introduites dans l'échantillon. Partant d'un état à haute température, basse fraction volumique, pour lequel la suspension a une viscosité de 10 fois celle de l'eau, on augmente la fraction volumique en effectuant des trempes en températures, qui sont également des trempes en fraction volumique car le diamètre des particules dépend de T . Dans les états trempés, on mesure dans un premier temps la dynamique moyenne de la suspension pour différents âges après la trempe. Au delà d'une certaine fraction volumique, la suspension n'a plus une dynamique stationnaire, elle vieillit, sur plusieurs heures. Elle est donc dans un état hors équilibre, le verre. Nous étudions la dynamique de vieillissement dans les états vitreux, qui est trouvée plus rapide quand la fraction volumique augmente. Nous nous tournons ensuite vers la dynamique individuelle des sondes. Dans les états concentrés, avant et après la transition, le déplacement quadratique moyen des sondes varie fortement d'une sonde à l'autre, ce qui marque une dynamique hétérogène spatialement. Les dynamiques locales restent cependant homogènes à l'échelle d'une sonde, sur les échelles de temps que nous considérons. Nous caractérisons les distributions statistiques d'environnements dynamiques locaux à mesure que la fraction volumique augmente. Nous trouvons que l'*amplitude* de l'hétérogénéité augmente à mesure que la fraction volumique augmente, jusque dans les états vitreux, où cette amplitude reste très élevée. Nous discutons enfin ces résultats.

Caractéristiques principales du système étudié

Les particules de pNIPAm que nous utilisons dans ce chapitre sont les particules N16 décrites au chapitre 2. Récapitulons d'abord leurs propriétés principales. Elles sont formées de pNIPAm réticulé avec l'agent BIS. Leur diamètre varie entre $2.1 \mu\text{m}$ à $T = 20^\circ\text{C}$ et $1.7 \mu\text{m}$ à $T = 30^\circ\text{C}$. Le taux de réticulateur est très petit, de l'ordre de 0.1%. La densité de polymère dans les particules est également très faible, car elles sont composées à 99.2% d'eau. Elles interagissent donc comme des sphères très molles les unes avec les autres. Elles ont une différence d'indice

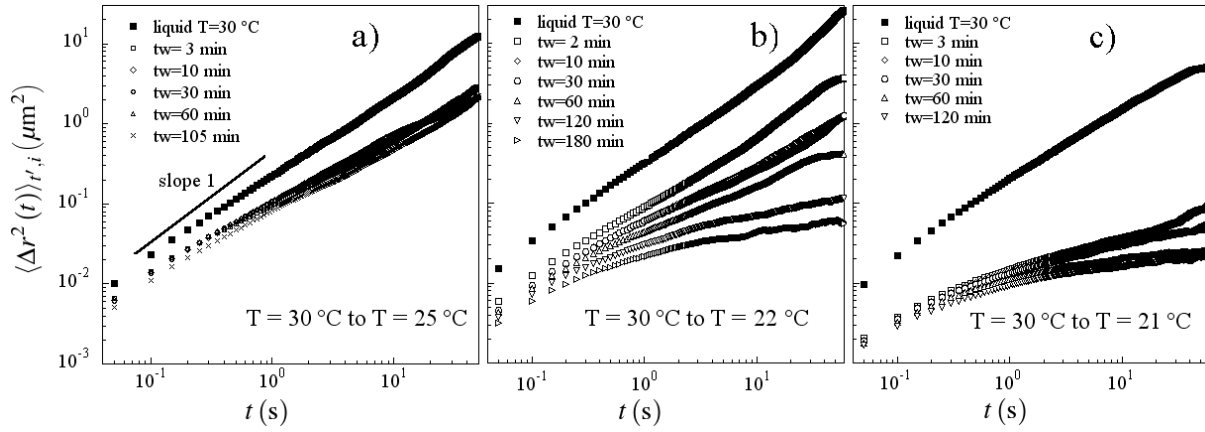


FIGURE 5.1 – Déplacement quadratique moyen des sondes ($1\mu m$ de diamètre) en fonction du lag time dans la suspension de microgels de pNIPAm, pour des trempes de différentes amplitudes. Partant d'un état liquide à l'équilibre à $\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ C$, l'échantillon est trempé jusqu'à des températures de $T = 25$, 22 et $21^\circ C$, de gauche à droite. (a) à $25^\circ C$, la suspension montre un comportement viscoélastique à l'équilibre. On n'observe aucun vieillissement sur plus d'une heure. La ligne en trait plein représente la pente 1 attendue pour un comportement purement diffusif. (b) à $T = 22^\circ C$, la suspension tombe dans un état hors équilibre et vieillit sur plusieurs heures. (c) pour une trempe plus profonde, à $T = 21^\circ C$, la suspension vieillit plus rapidement. (b,c) Le vieillissement est caractérisé par une diminution continue du MSD, qui développe un plateau aux grands lag times, alors qu'il reste diffusif aux petits. De plus, on atteint un plateau plus bas plus rapidement par une trempe plus profonde.

avec l'eau si petite qu'on ne peut pas les observer en microscopie. C'est la raison pour laquelle on introduit des sondes dans l'échantillon pour résoudre la dynamique. Ces sondes sont des billes de polystyrène de $1.00\mu m$ de diamètre. La suspension contenant les sondes est introduite dans une chambre d'observation scellée et observée en microscopie optique (voir chapitre 3). Quand on veut effectuer une trempe, l'échantillon précédemment maintenu chaud est déposé sur l'objectif maintenu froid, l'équilibration des températures se faisant en quelques secondes (voir chapitre 3).

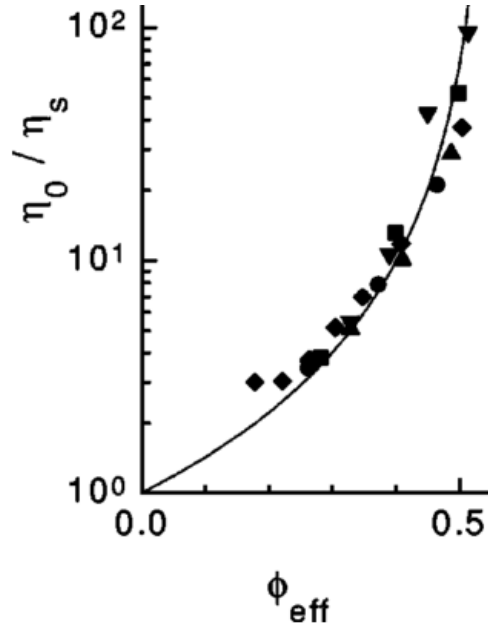
5.1 Dynamique de vieillissement dans le verre

Nous étudions la dynamique de vieillissement de la suspension de particules de microgel après une trempe en température, qui est également une trempe en fraction volumique, en regardant le mouvement brownien des sondes. Le déplacement quadratique moyen (MSD) des sondes est représenté en figure 5.1 en fonction du lag time, dans l'état 'liquide' de référence à $\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ C$, ainsi qu'après des trempes de différentes amplitudes.

État de référence

Dans l'état liquide de référence le MSD des sondes est quasiment diffusif, c'est-à-dire que le MSD varie quasi-linéairement avec le lag time. Dans ce genre d'état, aucun vieillissement de la suspension n'est observé sur plus de 4 heures. Cet état est donc pris comme état de référence,

FIGURE 5.2 – Viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective. Ce graphique permet, ayant mesuré la viscosité d’une suspension de microgels *diluée*, de déterminer la fraction volumique effective correspondante, $\Phi^{eq.HS}$, qui sert de repère. Du fait de la déformabilité des particules, cette fraction effective n’est pas une vraie fraction volumique. Les points sont des mesures réalisées par Senff *et al.* [Senff and Richtering, 1999]. La courbe est un ajustement des données de [Meeker *et al.*, 1997], pour une suspension de sphères dures. Reproduit de [Senff and Richtering, 1999].



à l’équilibre thermodynamique, à partir duquel les trempes sont réalisées. On note $\Phi = \Phi_0$ sa fraction volumique à $T = 30^\circ\text{C}$. On estime la viscosité de la suspension à partir de la relation de Stokes-Einstein

$$\eta = 4k_B T t / (6\pi R \langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}) = 6.1 \pm 1.1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (5.1)$$

avec R le rayon de la sonde et k_B la constante de Boltzmann. Du fait du sondage délicat du milieu par les sondes (voir chapitre 1), cette viscosité est identifiable à la viscosité à faible contrainte de la suspension.

On peut estimer une fraction volumique effective à partir de cette viscosité en suivant une démarche inaugurée par W. Richtering et ses collaborateurs [Senff and Richtering, 1999, 2000, Stieger *et al.*, 2004a]. Cette démarche consiste à considérer qu’à basse fraction volumique, les suspensions de microgels se comporte de façon similaire aux suspensions de sphères dures. En particulier, leur viscosité va se comporter de la même façon que la viscosité d’une suspension de sphères dures. Les deux paragraphes qui suivent explicitent cette démarche.

La viscosité à faible contrainte des suspensions de *sphères dures* dans des régimes de fraction volumique modérée ($0 \leq \Phi \leq 0.5$) a été intensément étudié. Quand une suspension de sphères dure est peu dense ($0 \leq \Phi \lesssim 0.2$), la viscosité est bien décrite par la relation d’Einstein Batchelor [Batchelor, 1977] :

$$\eta/\eta_{eau} = 1 + 2.5 \Phi + 6.2 \Phi^2. \quad (5.2)$$

Au delà, des expressions semi-empiriques [Krieger and Dougherty, 1959, Quemada, 1978] s’ajustent raisonnablement bien aux données mesurées par différents groupes [Cheng *et al.*, 2002, Choi and Krieger, 1986, De Kruif *et al.*, 1985, Meeker *et al.*, 1997, Phan *et al.*, 1996, Segrè *et al.*, 1995].

Senff a mesuré la viscosité à faible taux de cisaillement de suspensions diluées de microgels, de différentes densités d’agent réticulant [Senff and Richtering, 1999, 2000], dans un régime suffisamment dilué pour que la viscosité soit descriptible par la relation 5.2 dans le cas des sphères dures. Il a démontré que cette viscosité pouvait être décrite par une fraction volumique

équivalente sphères dures $\Phi^{eq.HS}$, qui est proportionnelle à la fois au volume des particules et à la concentration numérique en particule (n_p), $\Phi^{eq.HS} \propto n_p d^3(T)$, comme toute bonne fraction volumique qui se respecte. Mesurant cette $\Phi^{eq.HS}$ dans des suspensions diluées, à différentes températures, et l'extrapolant à des concentrations plus élevées (en supposant qu'elle est toujours proportionnelle à n_p), il est montré que cette fraction volumique effective est le seul paramètre dont dépend la viscosité des suspensions, pour *tous* les degrés de réticulation qu'il a étudié [Senff and Richtering, 2000, Stieger et al., 2004a], entre $\Phi^{eq.HS} = 0$ et $\Phi^{eq.HS} \simeq 0.4$, qui correspondent à des viscosités vérifiant $\eta \lesssim 10 \eta_{eau}$. Il est montré de plus que la courbe de viscosité s'ajuste à un ajustement que Meeker [Meeker et al., 1997] a réalisé de ses propres données dans les sphères dures :

$$\eta/\eta_{eau} = (1 - \Phi/0.55)^{3.2 \times 0.55}. \quad (5.3)$$

Les auteurs de [Meeker et al., 1997] ne donnent pas d'interprétation physique de cet ajustement. Ces résultats sont résumés en figure 5.2, où l'on voit la dépendance en fraction effective de la viscosité de suspensions de microgel de pNIPAm, pour différentes températures et différentes concentrations en particules, mais un seul degré de réticulation, ainsi que l'ajustement de Meeker. Le degré de réticulation est élevé pour la suspension considérée, l'accord avec le comportement des sphères dures est valable sur une plus grande gamme de fractions effectives, jusqu'à $\Phi^{eq.HS} \simeq 0.5$.

Nous avons mesuré une viscosité à faible taux de cisaillement, $\eta = 6.1 \pm 1.1$ mPa.s, qui est dans le domaine de viscosité pour lequel la fraction effective est un bon paramètre pour décrire le système. Utilisant le graphique 5.2, nous pouvons en déduire une fraction volumique équivalente en sphère dure, de $\Phi_0^{eq.HS} = 0.37 \pm 0.02$ à $T = 30^\circ\text{C}$. Cependant, cette fraction volumique reste bien une fraction *effective*, car les microgels sont déjà déformés pour des concentrations basses, pour lesquelles la suspension est un liquide visqueux [Stieger et al., 2004a]. Elle n'est qu'une indication de la dynamique du système. En utilisant la dépendance en température des microgels, on peut estimer des fractions volumiques extrapolées aux plus basses températures, $\Phi_{extrap}(T) = \Phi_0^{eq.HS} (d(T)/d(T = 30^\circ\text{C}))^3$. Ces fractions extrapolées ne sont qu'un moyen de comparaison entre expériences, à déformabilité des microgels constante, car elles seront hors du domaine « d'universalité » de l'étude de Senff *et al.* Dans ce qui suit, nous ne présentons que des fractions relatives, qui présente l'avantage d'être parfaitement définies :

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{\Phi_{extrap}}{\Phi_0^{eq.HS}} = \left(\frac{d(T)}{d(T = 30^\circ\text{C})} \right)^3. \quad (5.4)$$

Trempe

Nous réalisons plusieurs trempes rapides des suspensions de microgels depuis l'état de référence ($T = 30^\circ\text{C}$, Φ_0) vers des états à plus basses températures, donc plus concentrés. Les déplacements quadratiques moyens dans les différents états sont présentés en figure 5.1.

Pour une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 25^\circ\text{C}$ ($\Phi/\Phi_0 = 1.5$, $\Phi_{extrap} = 0.55 \pm 0.02$), la suspension, qui reste à l'équilibre, devient viscoélastique, ce qui se caractérise par une augmentation non linéaire du MSD avec le lag time. Aucun vieillissement n'est observé sur plus d'une heure (Fig. 5.1(a)). Pour une trempe de plus grande amplitude, jusqu'à $T = 22^\circ\text{C}$ ($\Phi/\Phi_0 = 1.6$, $\Phi_{extrap} = 0.59 \pm 0.02$) et $T = 21^\circ\text{C}$ ($\Phi/\Phi_0 = 1.65$, $\Phi_{extrap} = 0.61 \pm 0.02$), la suspension tombe hors équilibre et se met à vieillir sur plusieurs heures, comme on le voit en figure 5.1 (b,c), ce qui indique que la suspension est entrée dans un état que l'on peut qualifier de vitreux. Le vieillissement est caractérisé par une diminution continue du MSD, qui développe un plateau aux grands lag

times, alors qu'il reste diffusif aux petits lag times. De plus, on atteint un plateau plus bas plus rapidement par une trempe plus profonde. Ce plateau n'en est pas réellement un, le MSD continue d'augmenter très lentement avec le lag time à grands lag times.

On peut interpréter les données de MSD dans le verre en considérant l'image sous-jacente suivante : on associe le premier régime diffusif à temps très court au mouvement diffusif de la sonde dans la « cage » formée par les particules de microgel qui l'entoure, sans que la sonde n'interagisse fortement et directement avec celles-ci. Le second régime, le pseudo-plateau de MSD qui devient de plus en plus dur à mesure que le système vieillit, reflète l'interaction forte de la sonde avec ses microgels voisins et la réponse élastique de la cage à l'échelle de la sonde, due aux interactions des voisins avec leurs propres voisins. C'est l'image classique de la théorie de couplage des modes (MCT) [Götze and Sjögren, 1995]. Pendant le vieillissement, la cage devient de plus en plus dure à cause des relaxations structurales des particules de microgel molles et déformables, et les sondes deviennent de plus en plus bloquées. Comme les particules de pNIPAm sont très molles, les sondes peuvent interpénétrer les particules de pNIPAm qui les entourent, ce qui explique que le « plateau » à grand lag time soit plus précisément une croissance lente du MSD. Dans ces expériences, pour les âges les plus grands, la transition vers un régime diffusif pour les sondes à grands lag times, dû à des réarrangements des « cages », n'est pas observé, ce qui signifie que les sondes restent bloquées, dans un environnement, sur le temps d'observation. Dans le chapitre 6, ce type de comportement est observé dans certains systèmes que nous observons sur des échelles plus grandes.

Ici, nous avons défini la fraction de transition vitreuse comme la fraction volumique à partir de laquelle le système tombe hors équilibre. C'est une définition raisonnable puisque la formation d'un cristal n'est pas observée à cause de la polydispersité relativement grande des suspensions que nous utilisons [Yunker et al., 2010]. Nous utilisons d'ailleurs toujours des suspensions très polydisperses dans cette thèse, pour éviter ce phénomène. Le vieillissement ou non de la suspension est le critère que nous utilisons pour déterminer son caractère vitreux ou non. Pour les suspensions présentées dans ce paragraphe, la température à partir de laquelle la suspension tombe hors équilibre est comprise entre $T = 24^\circ\text{C}$ et $T = 22^\circ\text{C}$, suivant la réalisation précise de l'échantillon. Cela correspond à des fractions relatives de $1.5 < \Phi/\Phi_0 < 1.6$, et à des fractions extrapolées Φ_{extrap} comprises entre 0.56 et 0.60. Etant donnée la faible variation du diamètre des particules dans cette gamme de températures (voir figure 2.7) et la relative dispersion des données, la fraction volumique de transition vitreuse n'a pas pu être déterminé avec une meilleure précision pour ce système de sphère très molles.

Des données de MSD, on peut extraire un temps caractéristique τ associé à la diffusion des sondes. On le définit comme le lag time nécessaire pour qu'une sonde diffuse sur une longueur caractéristique l , de sorte que :

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{t',i} = l^2. \quad (5.5)$$

La figure 5.3-gauche montre l'évolution du temps caractéristique τ avec l'âge du système, pour deux valeurs différentes de l^2 , $2.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ et $5.0 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$, après des trempes vers les états vitreux $T = 22^\circ\text{C}$ et $T = 21^\circ\text{C}$. Sur ces échelles de taille, de l'ordre d'un dixième du rayon de la particule de pNIPAm, le temps caractéristique croît exponentiellement avec l'âge du système, sur 2 décades, comme $\tau \sim \exp(kt_w)$.

On peut définir le temps caractéristique d'une autre façon, en se servant d'un équivalent de la fonction de diffusion intermédiaire utilisée pour analyser des assemblées de grains vibrés

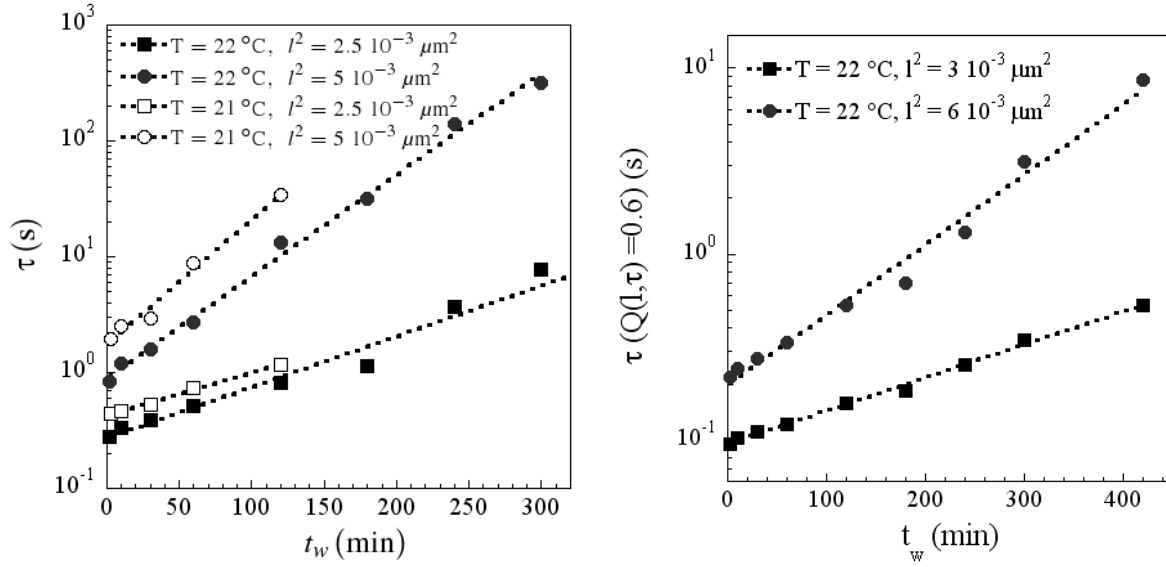


FIGURE 5.3 – Temps caractéristiques τ en fonction de l’âge du système t_w après des trempes à $T = 22^\circ\text{C}$ (\bullet , \blacksquare) et $T = 21^\circ\text{C}$ (\circ , \square), enregistrées sur 5 heures. A gauche, on définit le temps caractéristique comme le lag time t auquel le MSD atteint une certaine valeur l^2 . A droite, on définit le temps caractéristique grâce à la fonction de corrélation définie en équation 5.6. Dans les deux cas, On trouve que le temps caractéristique croît exponentiellement avec l’âge du système, comme $\tau \sim \exp(kt_w)$.

horizontalement [Lechenault et al., 2008a] :

$$Q(l, t) = \langle \exp(-\Delta r_i^2(t)/l^2) \rangle_{i, t'} . \quad (5.6)$$

Le critère pour définir le temps de relaxation τ devient alors :

$$Q(l, \tau) = 0.6 . \quad (5.7)$$

Pour cette autre définition du temps caractéristique et les mêmes longueurs caractéristiques, la figure 5.3-droite présente des résultats parfaitement similaires.

Une telle croissance exponentielle de temps de relaxation a déjà été observée dans d’autres matériaux vitreux mous et dans des gels, souvent couplée à une transition vers un régime asymptotique de vieillissement simple où $\tau \sim t_w$ [Abou et al., 2001, Bellour et al., 2003, Kaloun et al., 2005]. Ici le temps caractéristique que nous avons défini n’est pas un temps de relaxation dans l’acceptation usuelle du terme. Le temps de relaxation, comme défini dans les expériences de diffusion de la lumière, est un temps qui mesure l’évolution du système sur une échelle de taille de l’ordre du diamètre des particules. Il mesure essentiellement le temps nécessaire pour qu’une particule « change de place » dans la structure de la suspension. Ici, le temps caractéristique met en évidence des mouvements sur de plus petites échelles de taille, de l’ordre du dixième du diamètre d’une particule. Le régime asymptotique de vieillissement simple pourrait éventuellement se développer pour des âges t_w plus grands, sur les échelles de tailles considérées. Dans nos expériences, nous n’avons pas observé de tel régime de vieillissement simple, ni en changeant la

profondeur de trempe pour accélérer le vieillissement, ni en mesurant le temps caractéristique sur plus de 7 heures.

Dans ces expériences, il est important de noter que nous sondons le comportement dynamique de l'environnement microscopique à l'échelle du diamètre des particules de pNIPAm, car les sondes et les particules de pNIPAm ont des diamètres très proches (1.00 μm contre 1.5 à 2 μm). Il n'y a donc pas de séparation d'échelle entre les sondes et les éléments constitutifs du fluide suspendant. On suppose que la dynamique des sondes reflète la dynamique des particules de pNIPAm qui les entourent. La dynamique des sondes et celle des particules de pNIPAm ne sont pas égales (le potentiel d'interaction sonde-particule est différent du potentiel particule-particule). La dynamique des sondes dépend d'un certain nombre de paramètres, comme la chimie des sondes et leur taille [Waigh, 2005]. Il faut donc considérer la dynamique des sondes comme une simple indication de la dynamique globale.

5.2 Hétérogénéités Spatiales de la Dynamique

5.2.1 Une distribution d'environnements locaux de dynamique gaussienne derrière les probabilités de déplacements non gaussiennes

Nous allons maintenant nous intéresser à la statistique des déplacements des sondes. Pour cela nous analysons les distributions de probabilité (PDF) de déplacements, $p(\Delta x, t)$, probabilité qu'une sonde prise au hasard fasse un déplacement Δx pendant un temps t . Cette quantité est également appelée partie *self* de la fonction de van Hove. A l'approche de la transition vitreuse, il a été montré que ces PDF développaient des formes non gaussiennes, que l'on associe généralement à des hétérogénéités de la dynamique [Chaudhuri et al., 2007, Richert, 2002, Sillescu, 1999, Weeks et al., 2000]. Dans ce qui suit nous nous intéresserons à la PDF des déplacements moyennée d'ensemble, construite à partir de toutes les sondes suivies, puis nous nous tournerons vers les distributions de déplacement des sondes individuelles, notée $p_i(\Delta x, t)$.

Fonctions de van Hove

La figure 5.4 montre la PDF des déplacements, moyennée d'ensemble, que l'on a normalisée par le déplacement quadratique moyen, $\sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}}$, $p(\Delta x, t)$ en fonction du déplacement normalisé $\Delta x / \sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}}$ dans des suspensions à l'équilibre et vitreuses. Nous montrons ces quantités normalisées afin de mettre en évidence les différences dans les formes des PDF. Cependant, comme indiqué dans la légende, les MSD ont été choisis pour correspondre à un déplacement d'un demi-rayon de la sonde environ (soit 0.25 μm). Les suspensions ayant des concentrations différentes et les sondes étant d'autant plus rapides que Φ est faible, les lag times correspondant sont très différents les uns des autres.

La figure 5.4-(a) montre la PDF mesurée pour une expérience réalisée à $T = 30^\circ\text{C}$, où la suspension a été diluée 10 fois par rapport à la concentration Φ_0 de la suspension de référence ($\Phi^{eq.HS} = 0.04$). Dans cette expérience, la PDF des déplacements est gaussienne, comme elle l'est dans des fluides homogènes purement visqueux comme le glycérol (cf. Chapitre 4). Dans l'état de référence à l'équilibre, $\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$, la PDF des déplacements moyennée d'ensemble reste proche d'une gaussienne, même si la statistique commence à se détacher de la gaussienne, notamment aux grands déplacements (fig. 5.4-(b)). Ce comportement est en fait observé pour tous les lag times pour lesquels la statique est suffisamment grande pour construire une PDF

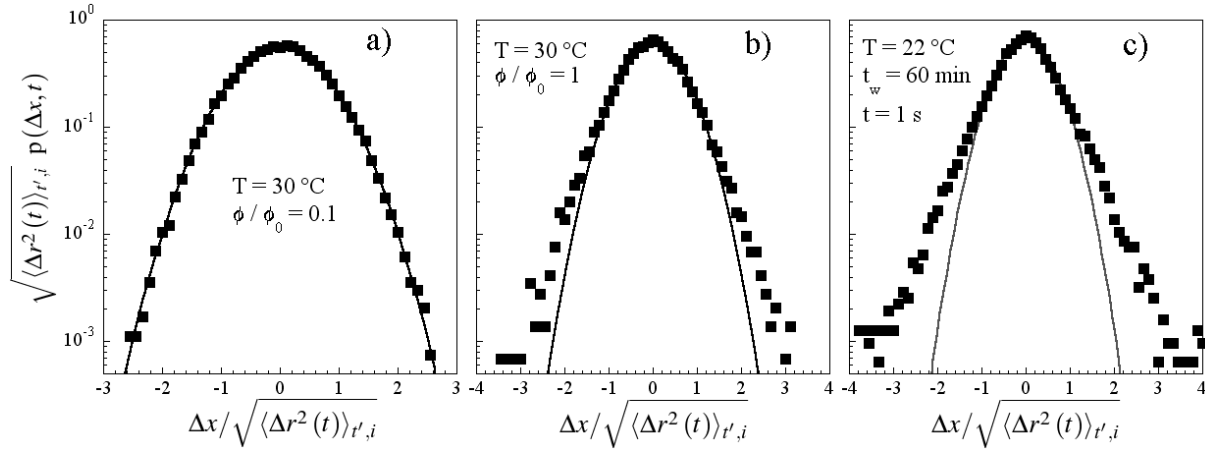


FIGURE 5.4 – Distribution de probabilité normalisée (PDF) des déplacements normalisés des sondes. (a) Dans une suspension diluée à l'équilibre pour laquelle $\Phi = 0.1\Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$, pour un lag time de $t = 0.1$ s. En abscisse, l'unité correspond à $\Delta x = 0.6 R$, où R est le rayon des sondes. (b) Dans la suspension de référence, $\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$, pour $t = 0.15$ s. L'unité en abscisse vaut $\Delta x = 0.38 R$. (c) Dans un état vitreux, $t_w = 60$ min. après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, pour $t = 1$ s. L'unité en abscisse vaut $\Delta x = 0.42 R$. Les courbes en trait plein noires sont des ajustements par une gaussienne normalisée $Y = \exp(-X^2) / \sqrt{\pi}$. Dans la suspension diluée, la PDF est Gaussienne comme attendue pour un fluide purement visqueux. Dans la suspension à $T = 30^\circ\text{C}$, la PDF diffère légèrement de la gaussienne pour les grands déplacements. Dans le verre, la PDF possède toujours une partie centrale gaussienne, mais on observe à grand déplacement une décroissance de type exponentielle de la probabilité, et ce pour tous les âges du verre, à tous les lag times où la statistique est suffisante pour construire la PDF.

($t < 2$ s). Dans l'état vitreux, $T = 22^\circ\text{C}$, figure 5.4-(c), la PDF est gaussienne uniquement aux petits déplacements et montre une queue non gaussienne, ressemblant à une exponentielle, aux grands déplacements.

La figure 5.5 montre la distribution des déplacements radiaux $p(\Delta r, t)$, avec $\Delta r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$ dans les mêmes conditions que la figure 5.4. Les déplacements radiaux présentent l'avantage de ne pas dépendre du choix du repère, mais l'information que leur distribution porte est similaire à la distribution des déplacements $p(\Delta x, t)$ dans un système isotrope. Le comportement de la distribution des déplacements radiaux est similaire à celui de la distribution des déplacements. Dans la suspension diluée ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi = 0.1\Phi_0$, fig. 5.5-(a)), la distribution radiale des déplacements est gaussienne. Dans la suspension de référence à l'équilibre ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi = \Phi_0$, fig. 5.5-(a)), la distribution devient légèrement non gaussienne, la distribution des déplacements développe une queue de grands déplacements surabondants. Dans l'état vitreux ($T = 22^\circ\text{C}$, $\Phi = 1.6\Phi_0$, fig. 5.5-(c)) après la trempe, la distribution des déplacement est fortement non gaussienne, avec une surabondance de petits et de grand déplacements. Le comportement des distributions de déplacements radiaux étant en accord avec le comportement des déplacements simples, on en déduit que la dynamique de nos suspensions est isotrope.

Le comportement des distributions de déplacement illustré en figures 5.4 et 5.5 est observé identiquement pour tous les lag times pour lesquels la statistique est suffisamment bonne ($t < 6$ s), et ce à tous les âges mesurés (de 2 minutes à plusieurs heures après la trempe), comme on peut

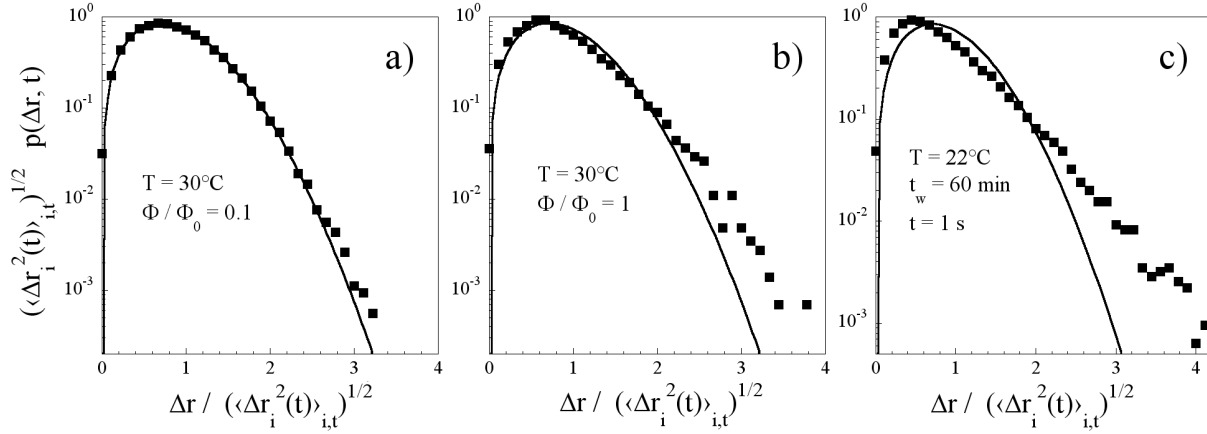


FIGURE 5.5 – Distribution de probabilité normalisée des déplacement radiaux normalisés des sondes, dans les conditions de la figure 5.4. (a) Suspension diluée à l’équilibre, pour un lag time $t = 0.1$ s. En abscisse, l’unité correspond à $\Delta r = 0.6 R$, où R est le rayon des sondes. (b) Suspension de référence, pour $t = 0.15$ s. L’unité d’abscisse vaut $\Delta r = 0.38 R$. (c) État vitreux $t_w = 60$ min. après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, pour $t = 1$ s. L’unité d’abscisse vaut $\Delta r = 0.42 R$. Les courbes en trait plein sont des ajustements par la courbe normalisée attendue pour la distribution des déplacements radiaux, si la distribution des déplacements est gaussienne, $Y = 2X \exp(-X^2)$. La distribution devient de plus en plus non gaussienne à mesure que la fraction volumique augmente.

le voir sur la figure 5.6. L’excellente superposition des courbes sur cette figure justifie le rescaling par le MSD des distributions brutes de déplacement. De telles superpositions sont également obtenues pour les états plus dilués et plus élevés en température.

Comme nous le mettons en évidence en figures 5.4 et 5.5, la forme de la PDF change quand la fraction volumique augmente. Partant d’une forme purement gaussienne aux fractions volumiques très faibles, la PDF se déforme progressivement. La partie centrale, correspondant aux déplacements de petites amplitudes à un lag time donné, reste gaussienne tandis qu’une décroissance large ressemblant à une exponentielle se développe pour les grands déplacements, quand la fraction volumique en particule augmente. Cette queue de la distribution devient de plus en plus prononcée à mesure que la fraction volumique en particules augmente et que l’on approche et dépasse la transition vitreuse. De plus la figure 5.6 indique que la forme des PDF normalisées est une caractéristique de la seule fraction volumique effective (c’est-à-dire le couple concentration en particule, température) de la suspension.

Dynamique locale

Considérons à présent le mouvement individuel de chaque sonde à l’intérieur de l’échantillon. Dans l’état vitreux où nous avons observé des distributions de déplacements qui s’écartent de la gaussienne, On observe une très large distribution spatial des MSD des sondes individuelles, $\langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{i,t}$, comme on le voit sur la figure 5.7-(a). Les MSD individuels varient très fortement d’une sonde à l’autre, même aux plus petits lag times, où le nombre de réalisations sur lequel est calculé le MSD individuel est le plus grand (cf. 5.6). Ici le film fait $2 \cdot 10^3$ images, l’écart-type de la distribution de MSD dans le cas homogène, dû à la statistique finie, est donc de 2% du

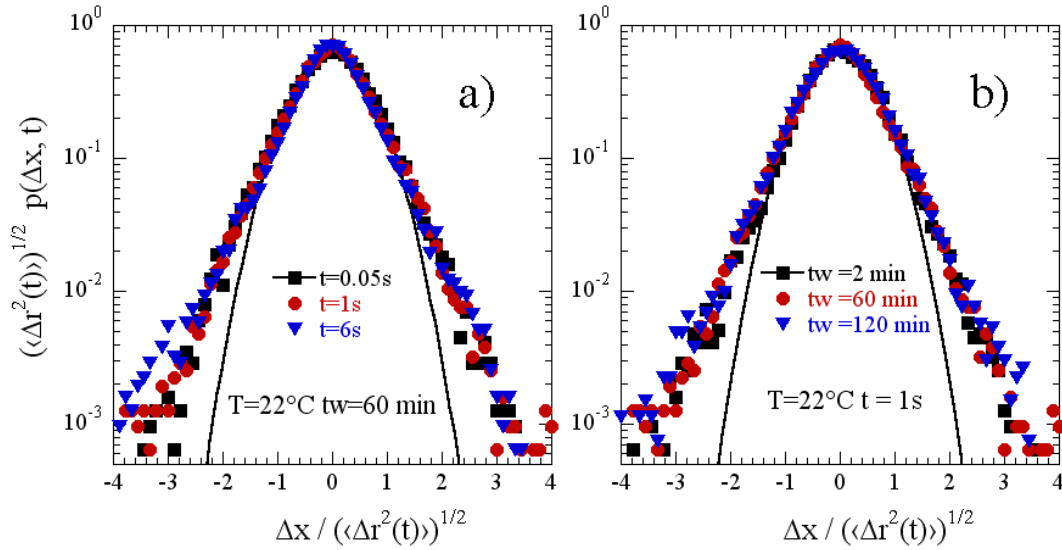


FIGURE 5.6 – PDF des déplacements des sondes normalisée en fonction du déplacement normalisé par le MSD, dans une suspension à $T = 22^\circ\text{C}$, après la transition vitreuse. (a) Pour un âge de $t_w = 60$ min., et pour trois lag times, $t = 0.05$ s, $t = 1$ s et $t = 6$ s. Bien que le MSD change d'un ordre de grandeur, la forme de la distribution de déplacement ne change pas. (b) pour un même lag time, $t = 1$ s, pour trois âges, 2, 60 et 120 min. La forme de la distribution ne change pas significativement au cours du vieillissement.

MSD, sans commune mesure avec les écarts d'un ordre de grandeur observés entre la sonde la plus rapide et la plus lente. Les distributions individuelles des déplacements des sondes sont, pour leur part, gaussiennes, $p_i(\Delta x, t) \sim \exp(-(\Delta x)^2/\Delta_i(t))$, pour tous les lag times t pour lesquels le nombre de déplacements dans le film permet de construire une distribution qui ait du sens ($t < 2$ s, c'est-à-dire 40 images), et pour tous les âges t_w , dans toutes les trempes. Le taux de sondes présentant une distribution non gaussienne des déplacements est de l'ordre de 4 %, vérifié sur environ 130 sondes. Les variances des PDF individuelles des déplacements des sondes $\Delta_i(t)$ ¹ sont largement distribuées à travers l'échantillon (voir figure 5.7-(b)). La PDF des déplacements moyennée d'ensemble sur toutes les sondes, qui est la moyenne des PDF individuelles de déplacements, montre une partie centrale gaussienne et des queues larges à grand déplacement (voir insert de la figure 5.7-(a) et figure 5.4-(c)).

En comparaison, dans la suspension diluée qui se comporte comme un liquide à l'équilibre ($\Phi = 0.1\Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$), Les MSD individuels des sondes présente une distribution resserrée autour de la moyenne d'ensemble (voir figure 5.8-(c)). Les distributions individuelles des déplacements sont pour leur part toutes gaussiennes et présentent des largeurs quasi-égales d'une sonde à l'autre (voir figure 5.8-(d)). Dans l'état de référence à l'équilibre, $\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$, la distribution des MSD individuels à travers l'échantillon est clairement plus resserrée que dans l'état vitreux, mais reste plus large que dans l'état liquide dilué (voir figure 5.8-(e)). Les distributions individuelles de déplacement $p_i(\Delta x, t)$ sont toutes gaussiennes et les gaussiennes ont des largeurs légèrement différentes d'une sonde à l'autre (voir figure 5.8-(f)). La distribution moyennée d'ensemble $p(\Delta x, t)$ est légèrement non gaussienne (voir l'insert de la figure 5.8-(e) et figure

1. qui ne sont rien d'autre que le déplacement quadratique moyen des sondes

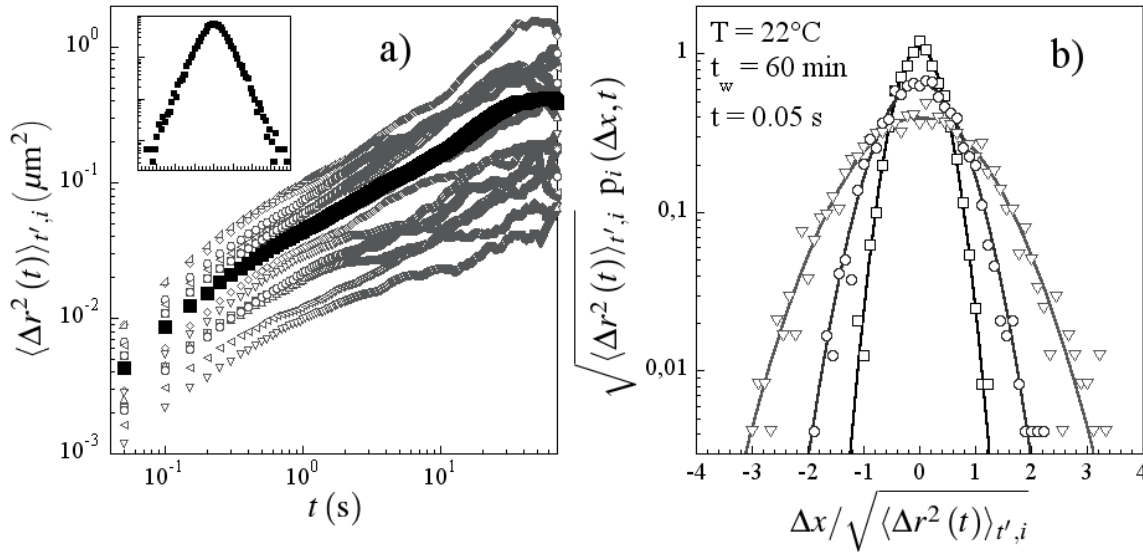


FIGURE 5.7 – (a) MSD en fonction du lag time pour différentes sondes (\circ) et la moyenne d'ensemble du MSD sur toutes les sondes (\blacksquare), dans l'état vitreux, 60 min. après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$. On observe une large distribution spatiale des MSD pour chaque t . En insert, on rappelle la distribution moyenne d'ensemble des déplacements, qui est fortement non gaussienne. (b) PDF individuelles des déplacements de trois sondes, dans l'état vitreux, 60 min. après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, pour un lag time de $t = 0.05$ s. Pour chaque sonde, la distribution est gaussienne et la largeur de la gaussienne est très différente d'une sonde à l'autre, ce qui correspond à des MSD individuels différents. La PDF et les déplacements ont été normalisés par le MSD moyenné d'ensemble au lag time considéré.

5.4-(b)).

Les distributions individuelles de déplacements des figures 5.7-(b), 5.8-(d) et 5.8-(f) sont bruitées du fait du relativement petit nombre de déplacements qui les construisent. Il faut alors considérer avec précaution le bon ajustement par une gaussienne. De plus, bien que la moyenne d'ensemble des PDF des déplacements soit clairement non gaussienne, la forme exacte de la décroissance à grand déplacement, qui semble exponentielle, peut être soumise à des fluctuations si on change la taille des classes (*bins*) de l'histogramme. Pour clarifier ces deux points, nous utilisons la probabilité *cumulative* (CDF) des déplacements, $C(\Delta x, t)$. En utilisant ces distributions cumulatives des déplacements, nous identifions clairement les faits expérimentaux suivants (voir complément 5.5) :

- Les distributions moyennées d'ensemble des déplacements des sondes $p(\Delta x, t)$ sont gaussiennes, comme attendu dans un liquide homogène à l'équilibre, dans les suspensions peu concentrées. Quand la fraction volumique effective augmente, ces distributions de déplacements deviennent de plus en plus non gaussiennes, caractérisées par le développement de queues décroissant exponentiellement à grand déplacement.
- Les distributions individuelles de déplacements des sondes $p_i(\Delta x, t)$ sont en revanche gaussiennes, quelles que soient la concentration et la température de la suspension colloïdale que nous étudions, pour des temps d'enregistrement n'excédant pas 10^3 s dans la suspension vitreuse après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, pour des lag times inférieurs à

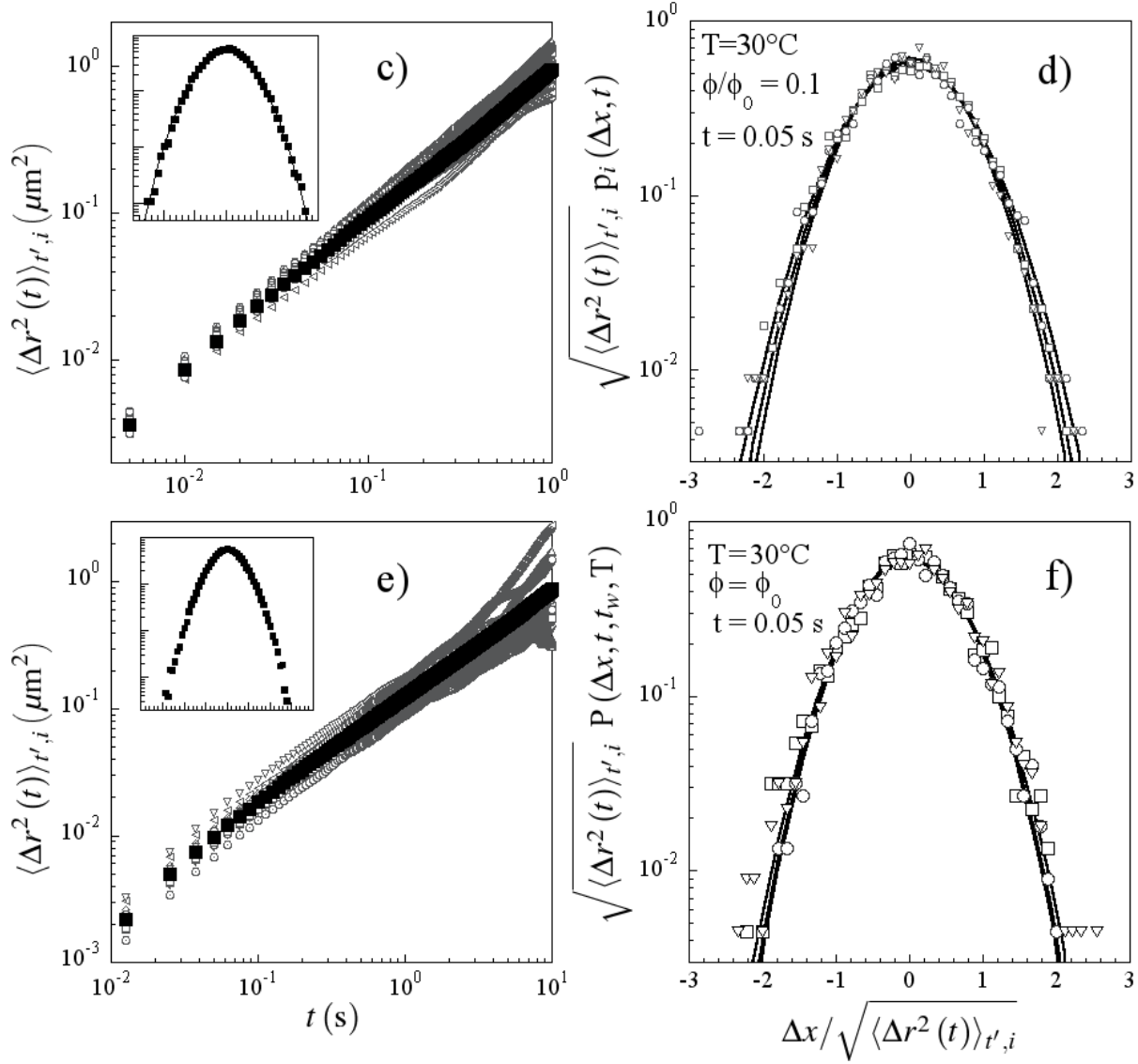


FIGURE 5.8 – (c) La distribution spatiale des MSD individuels des sondes (\circ) dans un état liquide dilué ($\Phi = 0.1 \Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$) est très resserré autour de la moyenne d'ensemble (\blacksquare). En insert, la PDF moyennée d'ensemble des déplacements, qui est gaussienne. (d) Les distributions individuelles des déplacements sont gaussiennes, aillant toutes la même largeur, aux fluctuations statistiques près. (e) MSD en fonction du lag time pour différentes sondes (\circ) et la moyenne d'ensemble du MSD sur toutes les sondes (\blacksquare), dans l'état de référence, $T = 30^\circ\text{C}$ et $\Phi = \Phi_0$. On observe une distribution spatiale des MSD pour chaque t . En insert, on rappelle la distribution moyenne d'ensemble des déplacements, qui est légèrement non gaussienne. (f) PDF individuelles des déplacements de trois sondes. Elles sont toutes trois gaussiennes et les gaussiennes ont des largeurs assez similaires. (c-f) La PDF et les déplacements ont été normalisés par le MSD moyenné d'ensemble au lag time considéré.

2 s, à tous les âges.

- La largeur de ces gaussiennes, aussi connues sont le nom de déplacement quadratique moyen, varie très peu d’une sonde à l’autre dans les suspensions diluées. Les MSD individuels deviennent de plus en plus variables de sonde à sonde à mesure que la fraction volumique effective augmente, et restent très distribués dans les état verres.

Dans ce système de sphères très molles, les distributions individuelles des déplacements des sondes sont donc gaussiennes, que ce soit à l’équilibre ou hors-équilibre, même si la sonde à un mouvement non-diffusif, pour les lag times considérés $0.05 < t < 2$ s, quelle que soit la fraction volumique ou l’âge du système. Le déplacement quadratique moyen individuel de la sonde, noté $\Delta_i(t)$, qui est la largeur de la distribution, gaussienne, de ses déplacements, est donc le *seul* paramètre qui caractérise la dynamique (locale) de la sonde. Ces Δ_i , qui deviennent de plus en plus largement distribués spatialement à mesure qu’on s’approche et qu’on atteint la transition vitreuse, caractérisent entièrement l’environnement dynamique local de la sonde et peuvent être considérés comme une mesure de la « mobilité » de la sonde, puisque plus Δ_i est grand, plus la sonde est mobile.

Le scénario qui apparaît ici derrière les moyennes d’ensemble des distributions de déplacement non gaussienne est celui d’une hétérogénéité purement spatiale de la dynamique de la suspension, aux échelles de temps que nous considérons. A basse fraction volumique effective, la distribution spatiale de mobilité des sondes est petite, toutes les sondes aillant presque la même mobilité, la suspension est dynamiquement homogène, et la moyenne d’ensemble de la PDF, $p(\delta x, t)$ est gaussienne². Quand la fraction volumique augmente, la distribution spatiale des mobilités Δ_i s’élargie, la dynamique devient de plus en plus hétérogène spatialement. La somme des distributions individuelles p_i , qui ont des largeurs Δ_i différentes, n’est alors plus une gaussienne, la PDF moyennée d’ensemble dévie donc de la gaussienne. Les queues non exponentielles de la PDF moyennée d’ensemble $p(\Delta x, t)$ sont donc la conséquence d’une large distribution spatiale d’environnements dynamiques locaux Δ_i à travers l’échantillon.

Les hétérogénéités spatiales apparaissent bien avant la transition vitreuse, puisqu’on les observe dans l’état liquide de référence $\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi^{eq.HS} = 0.37$. La suspension est alors déjà dans état de type « surfondu » où un changement qualitatif dans la nature du mouvement des particules a déjà eu lieu. L’encombrement de la suspension est déjà assez grand pour induire de petites hétérogénéités spatiales de la dynamique dans l’échantillon, pas suffisante cependant pour pousser le système hors de l’équilibre, ou pour le bloquer [Ediger, 2000].

5.2.2 Distribution de mobilités locales

Dans la section précédente nous avons identifié dans le déplacement quadratique moyen des sondes Δ_i un paramètre bien défini pour mesurer une mobilité locale dans le verre. Nous allons à présent caractériser les distributions $P(\Delta_i)$ de mobilité des sondes individuelles dans la suspension de particules de pNIPAm, avant et après la transition.

$P(\Delta_i)$ dans un fluide homogène

Nous voulons tout d’abord nous assurer que les mesures que nous allons faire produisent des résultats significatifs. Pour cela, nous avons étudié la distribution de déplacements quadratiques moyens individuels, $P(\Delta_i)$, dans un fluide homogène (voir complément 5.6). Nous avons montré

2. car elle est la somme de gaussiennes aillant toutes la même largeur.

que la distribution $P(\Delta_i)$ est déterminée par deux phénomènes, le nombre de réalisations finies sur lequel $\Delta_i(t)$ est calculé et les erreurs de détections. En effet, chaque Δ_i est calculé sur un nombre de déplacements indépendant N_{ind} , tels que :

$$\Delta_i(t) = \frac{1}{N_{ind}} \sum_{n=0}^{N_{ind}-1} (\mathbf{r}_i((n+1)t) - \mathbf{r}_i(nt))^2. \quad (5.8)$$

Si l'on utilise tous les déplacements disponibles pour calculer $\Delta_i(t)$, $N_{ind} = t_{rec}/t$. Si on néglige totalement les erreurs de détections, la forme de la distribution est prédite théoriquement comme une fonction de ce paramètre N_{ind} , notamment sa largeur est donnée par $\sigma^2 = (\langle \Delta_i^2 \rangle_i - \langle \Delta_i \rangle_i^2) / \langle \Delta_i \rangle_i^2 = 1/N_{ind}$. Aux petits N_{ind} , les effets de statistique finie dominent et la forme de la distribution $P(\Delta_i)$ est effectivement décrite par N_{ind} . Aux grands N_{ind} , la distribution est élargie du fait des erreurs de détection ($\sigma^2 > 1/N_{ind}$). Dans ce cas, à N_{ind} fixé, la largeur de la distribution croît quand le rapport signal sur bruit (S/N) diminue et quand le déplacement quadratique moyen des sondes diminue, ce qui nous indique que les erreurs de détections sont à l'origine de l'élargissement.

Dans nos expériences, le MSD des sondes est donné par le fluide que nous étudions, il ne peut être réglé. On peut améliorer le rapport signal sur bruit en éclairant fortement l'échantillon, mais alors il y a un risque de chauffer localement la suspension en des proportions incontrôlées, ce qui serait dramatique, puisque la température nous sert de paramètre qui contrôle la fraction volumique. Nous ne pouvons donc guère jouer sur le rapport signal sur bruit. Nous construisons donc en figure 5.9 une distribution de MSD individuels pour des sondes immergées dans le fluide homogène à l'équilibre purement visqueux que nous avons utilisé précédemment dans les conditions d'expérience les plus défavorables que nous rencontrons dans nos systèmes thermosensibles. Les résultats que nous présenterons ont un $N_{ind} = 667$, comme présenté en figure 5.9. Le MSD des sondes dans la figure 5.9 sont de l'ordre de 0.1 px^2 , ce qui est en accord avec les plus petits MSD mesurés dans les suspensions de particules de pNIPAm, et le rapport $S/N \simeq 6$, ce qui correspond aux rapports signal sur bruit de nos films dans les suspensions de pNIPAm³. La distribution 5.9 nous sert de référence. Si une distribution obtenue dans des conditions expérimentales similaires, ou plus favorables (MSD et/ou S/N plus grands), a une largeur supérieure à cette distribution, cela révélera que le système étudié présente une hétérogénéité spatiale de la dynamique.

$P(\Delta_i)$ dans les suspensions de pNIPAm

Nous pouvons maintenant caractériser les formes des distributions de MSD $P(\Delta_i)$, dans les suspensions de particules de pNIPAm, à l'équilibre et hors équilibre. La figure 5.10 montre la distribution spatiale des MSD des sondes à travers l'échantillon, pour trois suspensions typiques. Dans ces trois distributions, le calcul des Δ_i se fait à statistique constante, avec $N_{ind} = 667$. Dans la suspension diluée, $T = 30^\circ\text{C}$ et $\Phi = 0.1\Phi_0$ (figure 5.10-(a)), la distribution des Δ_i est resserrée autour de la valeur moyenne. Elle est cependant plus large que la distribution des MSD mesurée dans le glycérol, et dans des conditions expérimentales similaires, présentée en figure 5.9. Dans la suspension de référence ($\Phi = \Phi_0$, $T = 30^\circ\text{C}$), qui se comporte comme un liquide, et dans le verre, $T = 22^\circ\text{C}$, $t_w = 45 \text{ min}$, les distributions des MSD individuels sont plus larges encore (figure 5.10-(b,c)). La largeur de la distribution croît avec la fraction volumique effective. On voit apparaître une surabondance de particules 2 à 3 fois plus rapides que la moyenne qui

3. voir chapitre 4 pour la méthode de calcul de S/N

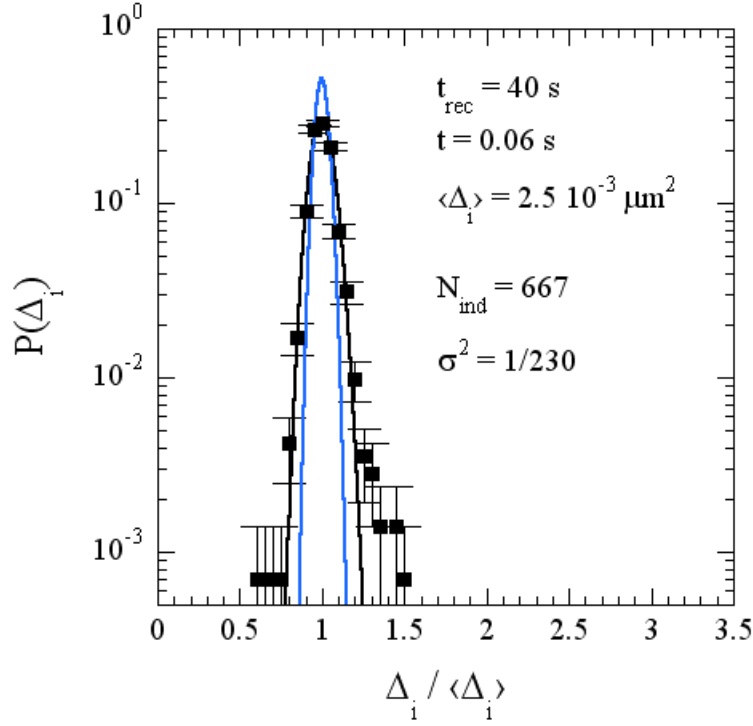


FIGURE 5.9 – La distribution des déplacements quadratiques moyens des sondes, normalisé par la moyenne sur les sondes, dans un fluide purement visqueux, mélange glycérol-eau (73% vol.) à $T = 25^\circ\text{C}$, pour un lag time de $t = 0.06$ s et un temps d’enregistrement de 40 s, soit un nombre de déplacements indépendants dans chaque MSD de $N_{ind} = 667$. Le MSD moyen est de 0.13 px^2 soit $2.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Le rapport signal sur bruit est de $S/N \simeq 6$, valeur typique des S/N pour les expériences dans les suspensions de pNIPAm. La distribution est plus large que ce que l’on attend si seule la statistique finie de calcul de Δ_i comptait (courbe en trait plein bleue). La largeur de la distribution est de $\sigma^2 = 1/230 > 1/N_{ind}$, indiquant que l’effet des erreurs de détections est dominant ici. L’algorithme de détection utilisé est l’algorithme de circularité, l’algorithme de corrélation donne exactement le même résultat.

résultent en une queue exponentielle de la distribution de MSD. Cette queue devient d’autant plus prononcée que Φ est grande. La forme de la distribution ne montre pas de dépendance claire en fonction de l’âge du système dans ces expériences (figures 5.10-(c,d)).

Les distributions $P(\Delta_i)$ dans les suspensions de microgels sont plus larges que la mesure témoin réalisée dans un fluide homogène, même à la plus basse fraction volumique. Cela indique que la dynamique dans toutes les suspensions est spatialement hétérogène à l’échelle des sondes. L’élargissement quand la fraction volumique augmente indique que l’amplitude des hétérogénéités de dynamique croît avec la fraction volumique, jusque dans le verre.

la figure 5.11 montre l’évolution de la distribution des MSD individuels en fonction du lag time, dans deux des quatre états de la suspension présentés en figure 5.10, la suspension de référence à $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 1$ à partir de laquelle les trempes sont effectuées (fig. 5.11-(a)) et dans une suspension vieillissante trempée à $T = 22^\circ\text{C}$, $t_w = 45$ minutes après la trempe. Pour chacun des états étudiés, tant que le lag time reste tel que $t/t_{rec} = 1/N_{ind} < \sigma^2$, où σ^2 est

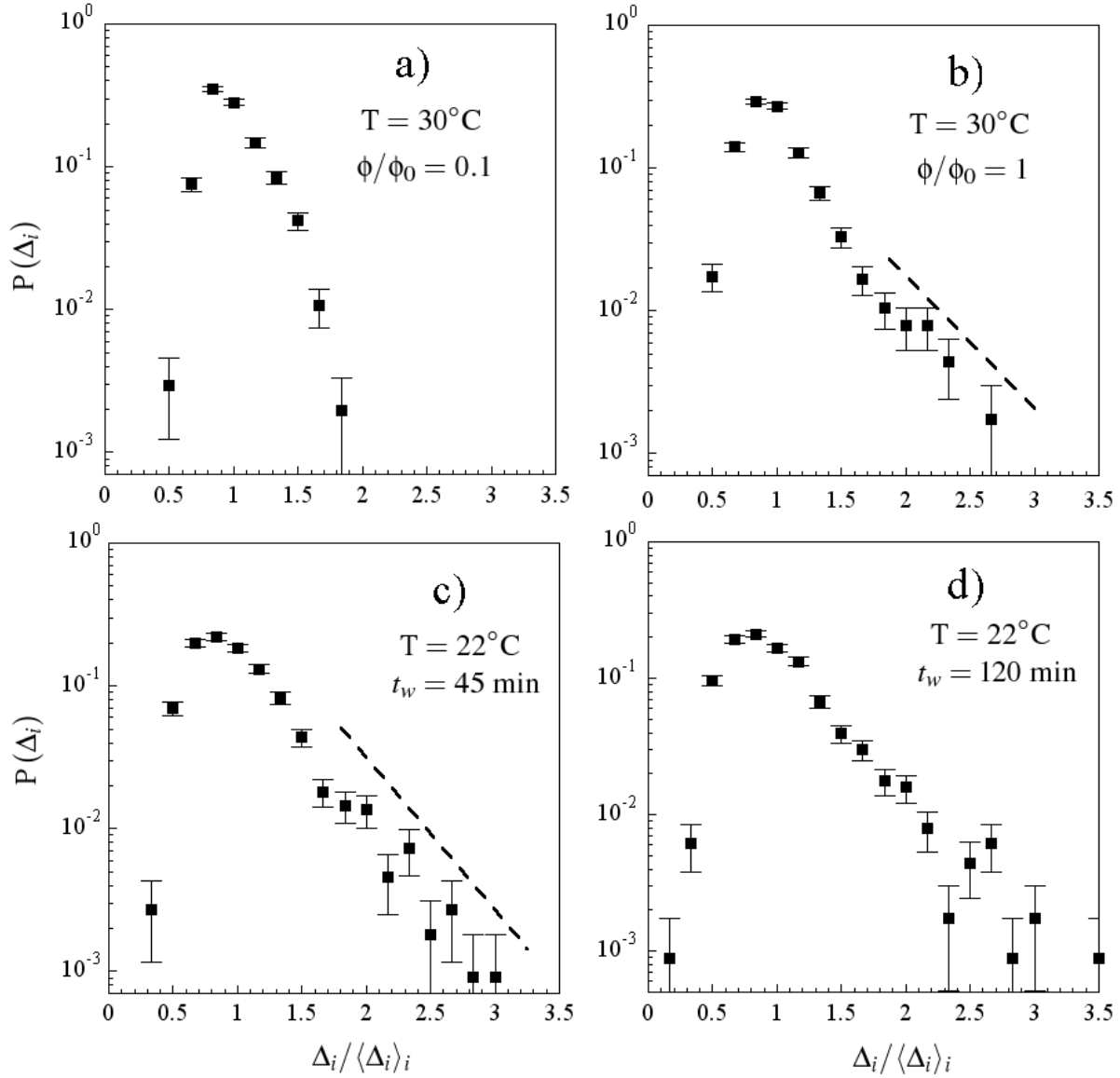


FIGURE 5.10 – Distribution de probabilité des déplacements quadratiques moyens des sondes ($\langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t'} = \Delta_i$). (a) Dans une suspension diluée ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi = 0.1\Phi_0$), sur 1200 sondes, lag time $t = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, $N_{ind} = 667$, $S/N = 5$. (b) dans l'état de référence pour les trempes ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi = \Phi_0$), sur 1150 sondes, lag time $t = 3.75 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, $N_{ind} = 667$, $S/N = 9$. (c) Dans un état verre, après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, $t_w = 45$ minutes après la trempe, sur 1220 sondes, lag time $t = 1 \cdot 10^{-1} \text{ s}$, $N_{ind} = 667$, $S/N = 5$. (d) idem (c) avec $t_w = 120 \text{ min}$, $t = 3 \cdot 10^{-1} \text{ s}$. (a) Dans la suspension diluée, la distribution est centrée autour du MSD moyenné sur toutes les sondes, plus large que ce qu'on observe pour un fluide purement visqueux. (b,c) La distribution des MSD individuels s'élargit avec l'augmentation de la fraction volumique effective. Une queue exponentielle se développe aux grands MSD individuelles. (c,d) Aucune dépendance claire de la forme de la distribution avec l'âge du système n'a pu être mise en évidence. Les deux algorithmes de suivi de particules donnent des résultats égaux dans les barres d'erreur.

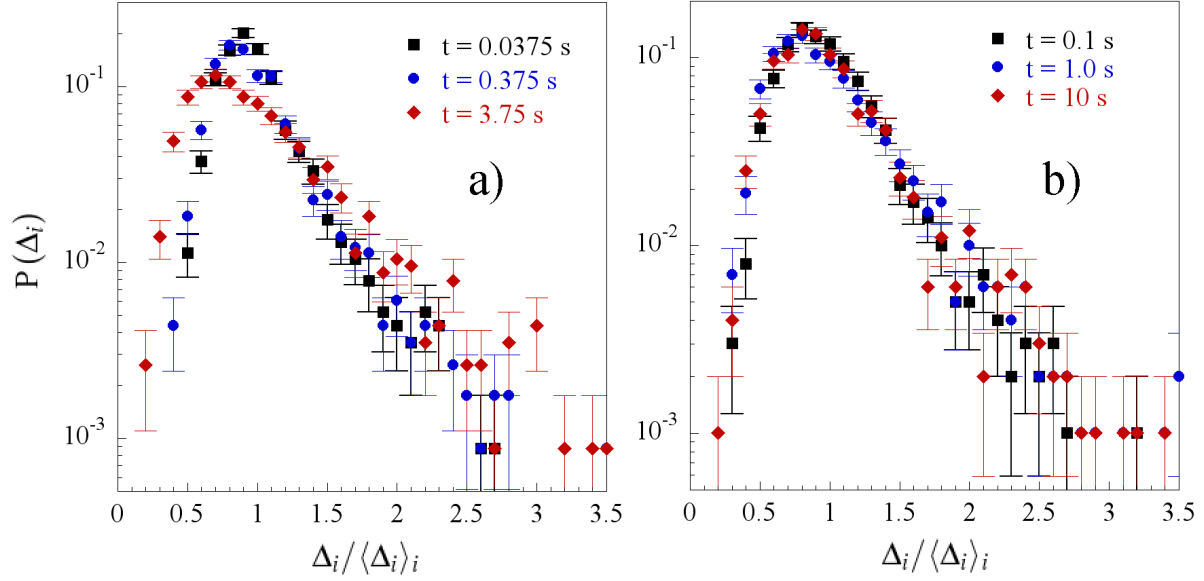


FIGURE 5.11 – Distribution de probabilité des déplacements quadratiques moyens des sondes ($\langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t'} = \Delta_i$), (a) dans l'état de référence pour les trempes ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi = \Phi_0$), sur 1150 sondes, pour trois lag times : $t = 0.0375\text{ s}$ ($N_{ind} = 667$, carré noir), $t = 0.375\text{ s}$ ($N_{ind} = 67$, rond bleu), et $t = 3.75\text{ s}$ ($N_{ind} = 7$, losange rouge). (b) dans un état verre, après une trempe de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, $t_w = 45$ minutes après la trempe, sur 1000 sondes, pour trois lag times : $t = 0.1\text{ s}$ ($N_{ind} = 667$, carré noir), $t = 1\text{ s}$ ($N_{ind} = 67$, rond bleu), et $t = 10\text{ s}$ ($N_{ind} = 7$, losange rouge). (a,b) La distribution des MSD individuels à une largeur constante aux lag times suffisamment faibles. Quand N_{ind} devient assez petit pour que $1/\sqrt{N_{ind}}$ soit supérieur à la largeur de la distribution des MSD (normalisés), la distribution s'élargit du fait de la statistique finie (a).

la largeur de la distribution en figure 5.10, la distribution de MSD individuels reste *inchangée* (dans les barres d'erreurs) en forme et en largeur quand on change le lag time, comme on le voit sur les figures 5.11-(a) et (b). Pour des lag times plus grands, le faible nombre de déplacements indépendants impliqués dans le calcul d'un MSD individuel, N_{ind} , induit un élargissement de la distributions de MSD, comme analysé précédemment, comme on le voit sur la figure 5.11-(a) pour $t = 3.75$ s.

Cela nous indique que l'amplitude des hétérogénéités spatiales de la dynamique mises en relief par la distribution $P(\Delta_i)$ ne dépend pas du lag time sur lequel la dynamique est mesurée, tant que la statistique de calcul de Δ_i est suffisamment grande pour permettre de sonder un phénomène physique et pas un artéfact de statistique finie.

Il est intéressant de noter que, si la distribution $P(\Delta_i)$ des MSD individuels décroît exponentiellement à grand MSD et si les sondes ont toutes une dynamique locale gaussienne, on peut montrer par le calcul que la distribution moyennée d'ensemble des déplacements $p(\Delta x, t)$ doit exhiber une queue exponentielle à grand déplacement. En effet, la PDF des déplacements moyennée d'ensemble est une somme de PDF de déplacements locales gaussienne :

$$p(\Delta x, t) = \int_0^{+\infty} d\Delta_i P(\Delta_i) \exp(-(\Delta x(t))^2/\Delta_i)/\sqrt{\pi\Delta_i}, \quad (5.9)$$

où la distribution spatiale de MSD est exponentielle à grands Δ_i :

$$P(\Delta_i) = \frac{\exp(-\Delta_i/\Delta_0)}{\Delta_0}. \quad (5.10)$$

Plus Δ_i est grand, plus il contribuera à l'intégrale pour les grands Δx , donc on peut écrire :

$$p(\Delta x, t) \sim \int_0^{+\infty} d\Delta_i \frac{\exp(-\Delta_i/\Delta_0)}{\Delta_0} \exp(-(\Delta x(t))^2/\Delta_i)/\sqrt{\pi\Delta_i}. \quad (5.11)$$

Un calcul simple en utilisant la méthode du col permet alors d'estimer le premier ordre de la PDF des déplacements moyennée d'ensemble à grand déplacements :

$$p(\Delta x, t) \sim \exp\left(-2|\Delta x(t)|/\sqrt{\Delta_0}\right). \quad (5.12)$$

La décroissance exponentielle de la distribution des MSD individuels $P(\Delta_i)$ à grands Δ_i (figure 5.10-(c,d)) est donc à l'origine de la décroissance exponentielle des PDF des déplacements moyennées d'ensemble (figure 5.4-(c)). C'est donc une hétérogénéité purement spatiale de la dynamique des sondes qui permet aux échelles de temps considérées d'expliquer la forme non gaussienne de la fonction de van Hove.

La décroissance exponentielle de $P(\Delta_i)$ révèle qu'une petite partie des sondes sont intrinsèquement 2 à 3 plus rapides que la moyenne. Etant donné que toutes les PDF individuelles de déplacements sont gaussiennes, les particules rapides sont responsables des nombreux grands déplacements dans les PDF de déplacements dans la suspension de référence et dans le verre. Ici, la décroissance exponentielle des PDF moyennées d'ensemble des déplacements résulte de l'existence de zones de mobilité plus grande que la moyenne sur le temps d'observation, plutôt que d'une dynamique de sauts que les particules feraient de temps en temps. La forme gaussienne des distributions individuelles de déplacements ne permet notamment pas de faire apparaître de façon naturelle une taille caractéristique pour ces sauts. De plus, dans ces expériences sur les

échelles de temps considérées, nous n'avons pas détecté de signes de dynamique temporellement hétérogène, dans le sens de zones changeant de dynamique de rapide à lent et *vice versa*.

Nous avons caractérisé la distribution spatiale d'environnement dynamique et montré qu'elle peut expliquer les queues exponentielles des fonctions de van Hove dans les suspensions concentrées (avant et après la transition vitreuse). Nous allons maintenant analyser quantitativement l'évolution de la variance $\sigma^2(t)$ de cette distribution $P(\Delta_i)$ à l'approche de la transition et après, ainsi que quantifier les hétérogénéités temporelles de la dynamique.

5.2.3 Variance des distributions de déplacement quadratique moyen

Une question qui apparait naturellement maintenant pour caractériser les hétérogénéités spatiales de la dynamique concerne la façon dont elles croissent quand on approche et quand on entre dans la phase verre. Pour cela, nous nous intéressons maintenant à la variance $\sigma^2(t)$ de la distribution spatiale de $\Delta_i(t) = \langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t'}$ à travers l'échantillon donnée par :

$$\sigma^2(t) = \frac{\sigma^2(\langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t'})}{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}^2} = \frac{\langle (\langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t'} - \langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t',i})^2 \rangle_i}{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}^2} = \frac{\langle (\Delta_i(t) - \langle \Delta_i(t) \rangle_i)^2 \rangle_i}{\langle \Delta_i(t) \rangle_i^2} \quad (5.13)$$

où $\langle \Delta r_i^2(t) \rangle_{t'}$ est le MSD moyenné temporellement pour une sonde (aussi noté $\Delta_i(t)$ dans le paragraphe précédent) et $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}$ est le MSD moyenné temporellement et d'ensemble sur toutes les sondes ($\langle \Delta_i(t) \rangle_i$). La variance σ^2 , de la distribution $P(\Delta_i(t))$, nous donne une mesure de l'intensité de l'hétérogénéité spatiale de dynamique à travers l'échantillon. Plus la variance σ^2 est grande, plus les MSD individuels Δ_i sont distribués à travers l'échantillon, plus le système est spatialement hétérogène. Remarquons que si la statistique finie est la cause principale de la largeur de la distribution, alors $\sigma^2 = 1/N_{ind}$, où N_{ind} est toujours le nombre de réalisations indépendantes sur lequel est calculé $\Delta_i(t)$.

La figure 5.12 montre la variance normalisée $\sigma^2(t)$ de la distribution des MSD des sondes dans une suspension de particules de microgel, qui est ici diluée, et à l'équilibre ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 0.5$). A petit lag time la variance est constante en fonction du lag time. A grand lag time, la variance croît avec le lag time, comme $\sigma^2(t) \simeq t/t_{rec}$, où t_{rec} est la durée du film. Comme le nombre de déplacements indépendants vaut $(t_{rec} - 1)/t$ (si on compte les durées en nombre d'images), $\sigma^2(t) \simeq 1/N_{ind}$, ce qui signifie qu'à grand lag time, la variance reflète l'effet du nombre fini de déplacements indépendants sur lequel on mesure le MSD de chaque sonde. A petit lag time, la variance peut refléter soit l'effet des erreurs de détection, soit une hétérogénéité spatiale de la dynamique. Pour pouvoir faire le distinguo, nous mesurons σ^2 pour des sondes dans l'eau, un fluide homogène, afin de mesurer la sensibilité de la méthode.

La figure 5.13-(a) montre la variance normalisée des distributions de MSD, σ^2 , en fonction du lag time pour un certain nombre de suspensions que nous avons étudiées. Cette figure présente tout d'abord des mesures de $\sigma^2(t)$ pour des particules sondes en suspension dans l'eau ultra-pure dé-ionisée, qui est un liquide homogène purement visqueux à l'équilibre. Cette mesure nous permet d'établir la sensibilité de l'expérience. La valeur de la sensibilité σ_{sens}^2 est dans ce cas comprise entre 3 et 6 10^{-3} , dans la zone où la statistique finie est négligeable. On trouve aussi en figure 5.13-(a) des mesures de σ^2 dans des suspensions de particules de microgel de différentes concentrations. Le comportement est toujours similaire au comportement observé en figure 5.12. Quand la statistique de calcul des MSD est élevée, $\sigma^2(t)$ est constant, puis quand celle-ci diminue, $\sigma^2(t) \simeq 1/N_{ind}$. Dans les suspensions à l'équilibre, pour différentes dilutions

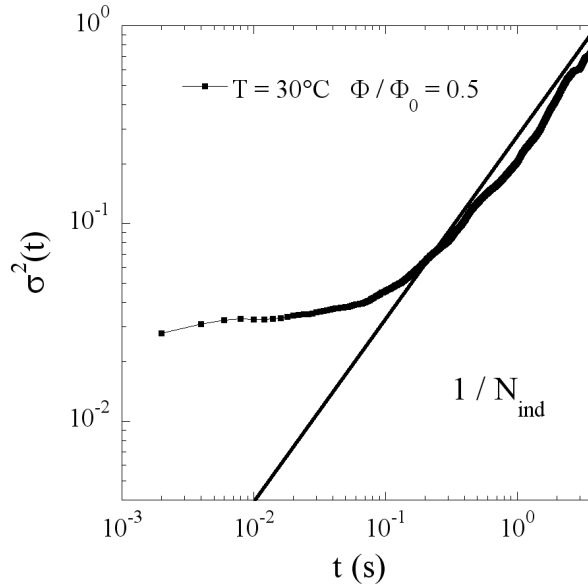


FIGURE 5.12 – Variance normalisée de la distribution de déplacements individuels en fonction du lag time t , dans une suspension diluée de particules de microgels, $T = 30^\circ\text{C}$ et $\Phi/\Phi_0 = 0.5$. La variance est constante pour les petits lag times, prenant ici une valeur de 0.03, qui reflète l’amplitude (assez faible dans ce cas) de l’hétérogénéité de la dynamique dans la suspension. A grands lag times, la variance suit la courbe $\sigma^2(t) = 1/N_{ind} = t/t_{rec}$, représentée par la droite en trait plein. Ceci indique que la largeur de la distribution des MSD individuels est déterminés par les effets de la statistique finie sur laquelle on mesure le MSD.

($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = [0.01; 1]$) la valeur de σ^2 à petit t (grand N_{ind}) est supérieure à la valeur de la sensibilité, indiquant des suspensions déjà hétérogènes. La variance limite $\sigma^2(t \rightarrow 0)$ est une mesure de l’amplitude de l’hétérogénéité de la dynamique. Elle croît quand la fraction volumique augmente, d’un ordre de grandeur entre les suspensions les plus diluées, pour lesquelles $\sigma^2(t \rightarrow 0)$ n’est guère plus élevée que la sensibilité, et la suspension de référence $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 1$ ($\Phi^{eq.HS} = 0.37 \pm 0.02$). Dans les suspensions hors équilibre, qui ici correspondent à différents âges d’une suspension trempée de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, $\sigma^2(t \rightarrow 0)$ est plus élevé encore que dans les suspensions à l’équilibre, et atteint de valeurs aussi élevée que 0.5. Nous n’avons pas observé de comportement reproductible en fonction de l’âge du système.

En figure 5.13-a), N_{ind} dépend du lag time t comme $N_{ind} = (t_{rec} - 1)/t$. Cette statistique finie non constante rend difficile l’interprétation des données. Il n’est notamment pas clair en figure 5.13-a) si σ^2 est constant en fonction de t à petit t , ou légèrement croissant. Pour clarifier ce point, nous traçons en figure 5.13-b) la variance de la distribution de MSD individuels, dans laquelle les MSD sont calculés avec une statistique constante de $N_{ind} = 100$ déplacements indépendants. Comme les films ont une durée finie t_{rec} , les MSD et donc σ^2 ne peuvent être calculés que pour des lag times pour lesquels $N_{ind} \times t < t_{rec}$. Dans l’eau pure dans cette situation, on mesure la nouvelle valeur de la sensibilité, de $\sigma_{sens}^2 = 0.01 = 1/N_{ind}$. La sensibilité est maintenant fixée par la statistique finie, un phénomène qui est bien compris et modélisé, et elle est constante en fonction du lag time. Dans chacune des suspensions de microgels utilisées, σ^2 est trouvé supérieur à la sensibilité, indiquant des hétérogénéités spatiales de la dynamique, et indépendant du lag

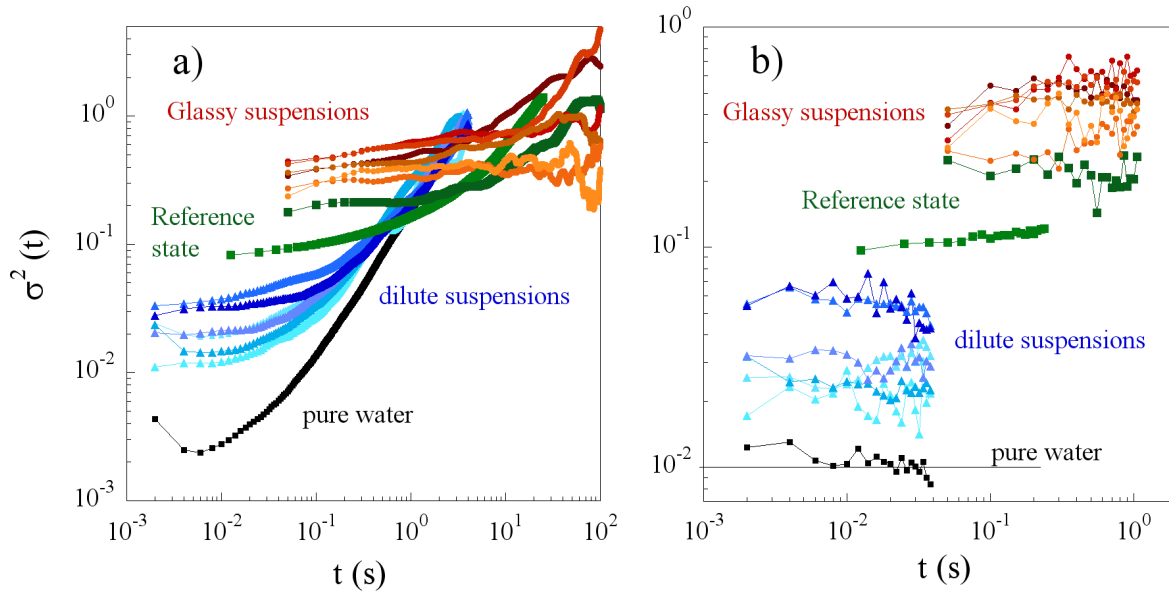


FIGURE 5.13 – Variance normalisée de la distribution de déplacements individuels en fonction du lag time t , dans différents fluides. Carré noirs : dans de l’eau pure, liquide homogène, qui détermine la sensibilité. Triangles bleus : dans différentes suspensions diluées de microgels, $T = 30^\circ\text{C}$, Φ/Φ_0 variant de 0.01 à 0.5, du plus clair au plus foncé. Carrés vert : dans la suspension de microgels de référence $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 1$. Ronds Rouges : Dans un état vitreux $T = 22^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 1.6$, pour différents âges du système, $t_w = 2\text{--}180$ min. (a) Dans le cas où la statistique de calcul du MSD n’est pas constante. A petit lag time, la variance normalisée est constante, à une valeur qui représente soit la sensibilité de la mesure, limitée par le bruit de détection, (eau), soit l’amplitude des hétérogénéités de la dynamique, si cette valeur est supérieure au bruit. A grand lag time, la variance augmente du fait de la statistique finie, comme $\sigma^2(t) = t/t_{rec}$. (b) Dans le cas où on force une statistique de calcul du MSD constante, $N_{ind} = 100$. Pour les lag times pour lequel les MSD sont calculables, $t < 0.01 t_{rec}$, la valeur de la variance du MSD est constante en fonction du lag time. Cette valeur quantifie la sensibilité de la mesure (eau) ou de l’hétérogénéité de dynamique quand elle dépasse la sensibilité.

time, à quelques fluctuations près. La valeur de σ^2 pour chaque suspension nous sert de mesure de l’amplitude des hétérogénéités de la dynamique. Les valeurs de σ^2 mesurées en figure 5.13-b) sont parfaitement compatibles avec les valeurs limites $\sigma^2(t \rightarrow 0)$ mesurées en figure 5.13-a).

La figure 5.14-(gauche) résume le comportement de cette variance de la distribution spatiale des MSD, σ^2 , en fonction de la fraction volumique relative Φ/Φ_0 . A partir des suspensions liquides très diluées, la variance croît avec la fraction volumique. Elle est supérieure à la sensibilité mesurée dans l’eau, ce qui indique que la dynamique est déjà hétérogène spatialement. La figure 5.14-(gauche) montre donc que la dynamique de la suspension devient de plus en plus hétérogène à mesure que l’on s’approche de la transition vitreuse. La suspension est très peu hétérogène dans les suspensions diluées ($\Phi/\Phi_0 = 0.1$, $T = 30^\circ\text{C}$), comme l’indique la valeur de σ^2 , légèrement supérieure à la résolution et devient hétérogène spatialement déjà avant la transition vitreuse, ($\Phi/\Phi_0 = 1$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Quand on entre dans les états vitreux (au delà de la ligne verticale), la dynamique reste très

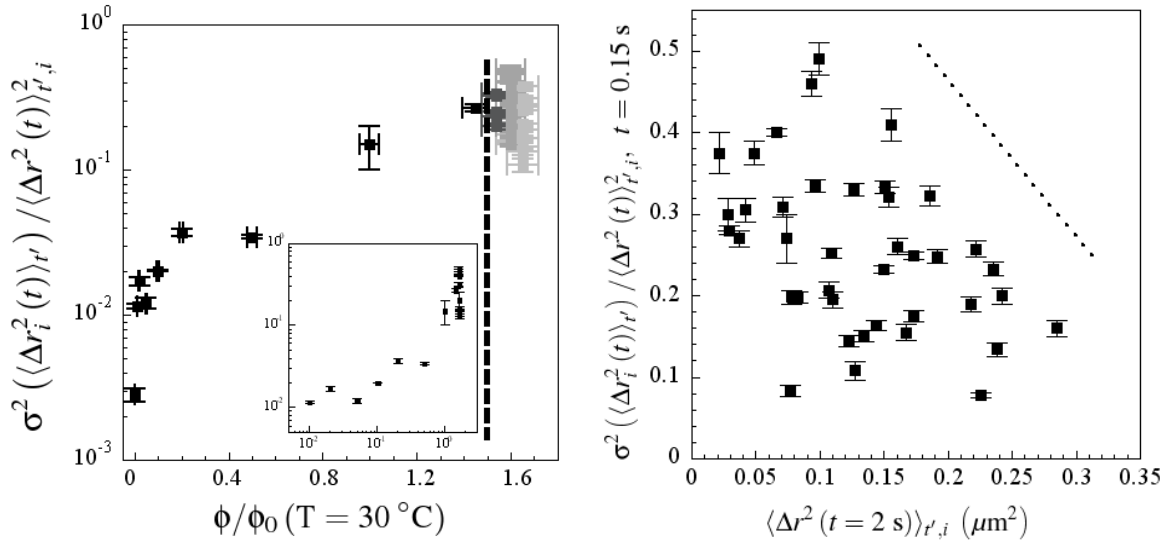


FIGURE 5.14 – **Gauche** – Variance des distributions spatiales de MSD individuels mesurée grâce à la figure 5.13 en fonction de la fraction volumique relative, Φ/Φ_0 , où Φ_0 est la fraction volumique de l'état de référence à l'équilibre ($T = 30^\circ\text{C}$) à partir duquel le système est trempé. L'eau, liquide homogène, nous donne la sensibilité. Dans les suspensions de microgels, les valeurs de $\sigma^2(t)$ sont plus grandes que la sensibilité, ce qui indique que les suspensions sont hétérogènes spatialement. À l'équilibre, la variance croît avec la fraction volumique, (plutôt exponentiellement à grande fraction volumique, peu et plutôt en loi de puissance à basse fraction volumique, voir insert), ce qui indique que la suspension devient de plus en plus hétérogène à mesure que la transition vitreuse est approchée. Dans les états hors équilibre (après la ligne en pointillé), la suspension reste fortement hétérogène spatialement. Les données sont fortement distribuées. Les différents ensembles de points correspondent à différentes trempes, les différents points représentant différents âges. En insert, le même graphique en échelle log-log. **Droite** – Variance des distributions spatiales de MSD individuels dans l'état vitreux, après une trempe de l'état de référence $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 1$ à $T = 22^\circ\text{C}$, en fonction du MSD mesuré à $t = 2$ s, qui mesure la dureté du verre. La variance σ^2 est largement distribué. Elle semble croître quand le MSD décroît, c'est à dire quand le verre est plus dur (la ligne en pointillé sert de guide). Une augmentation de l'amplitude des hétérogénéités est une explication envisageable.

fortement hétérogène. Les différents résultats sont cependant fortement distribués. On peut voir sur le panneau de droite de la figure 5.14 la variance de la distribution de MSD individuels à travers l'échantillon dans différents états vieillissants en fonction du MSD moyenné d'ensemble $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}$, au lag time $t = 2$ s, mesuré pour cet état. Ce MSD sert de mesure de l'état du système. Plus sa valeur est basse, plus le système est dans un état vitreux bloqué. Le lag time considéré se trouve dans le plateau de MSD dans les états les plus bloqués (voir figure 5.1). L'utilisation du MSD comme mesure de l'état du système dans les suspensions en train de vieillir nous permet de comparer les trempes en direction de différentes températures, différentes réalisations de ces trempes et différents âges, pourvu que l'état de référence à partir duquel la trempe est réalisée soit pris constant. Les données dans cette représentations restent fortement dispersées. La valeur de la variance semble croître quand $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{t',i}$ décroît. Cela semble suggérer que les hétérogénéités

spatiales de dynamique sont plus grandes quand la suspension devient plus arrêtée.

Il faut cependant considérer la figure 5.19, qui nous indique que le niveau de bruit et donc la largeur des distributions de MSD augmente quand le MSD diminue. La figure 5.19 indique une augmentation de 30 – 50% de σ^2 quand la largeur de la distribution n’est pas principalement déterminée par les erreurs de suivi (voir $N_{ind} = 39, 99$). L’augmentation de σ^2 mesurée en figure 5.14-(gauche) est de $\sim 100\%$. Cela suggère qu’une partie au moins de cette augmentation provient de l’élargissement consécutif à la diminution du MSD des sondes. La très forte dispersion des données provient au moins en partie de la faible statistique sur laquelle est calculé la variance de la distribution dans chacune des trempes (sur moins de trente sondes à chaque trempe). L’augmentation de la statistique en suivant le mouvement des particules elles même plutôt que des sondes est une des motivations qui a conduit aux recherches décrites dans les chapitres suivants.

5.3 Discussion

Dans cette partie de la thèse, nous avons établi un lien entre les fonctions de van Hove non gaussienne, exhibant des queues exponentielles, communément observées dans les verres [Chaudhuri et al., 2007, Richert, 2002, Sillescu, 1999] et une distribution spatiale d’environnements dynamiques homogènes (gaussiens), sur les échelles de temps assez courtes que nous considérons, dans une suspension colloïdale de sphères de microgel très molles. Nous avons caractérisé la distribution statistique d’environnements dynamique locaux, que nous avons trouvés de plus en plus distribués à mesure que la fraction volumique augmente, jusque dans les états vitreux où la dispersion est la plus forte. Nous avons caractérisé l’intensité de l’hétérogénéité de dynamique, que nous avons trouvée croissante avec la fraction volumique, avant la transition vitreuse et qui restait grande et fort dispersée en valeur dans les état vitreux vieillissants après la transition.

L’observation d’hétérogénéités dans la dynamique qui croissent avant la transition vitreuse est devenue courante dans un certain nombre de systèmes qui exhibe une telle transition [Ediger, 2000, Richert, 2002]. L’hétérogénéité de la dynamique est quantifiée par un certain nombre de quantité. On mesure par exemple l’amplitude des fluctuations temporelles de la dynamique au moyen d’une susceptibilité (χ_4) qui n’est autre que la variance temporelle d’une quantité instantanée ($C(t, t')$) qui mesure l’évolution du système entre les instant t' et $t + t'$ (l’une des quantité C les plus utilisées est $C(t, t') = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t + t') - \mathbf{r}_j(t')))$, où \mathbf{q} est un vecteur d’onde et la somme sur j court sur toutes les particules de la suspension). Cette quantité exhibe généralement un maximum pour le lag time t pour lequel les hétérogénéités sont les plus importantes. Sous certaines hypothèses fortes sur les corrélations de la dynamique entre particules, ce maximum peut être relié à la longueur de corrélation de la dynamique dans le système [Berthier et al., 2011]. Ce maximum a été observé croissant à l’approche de la transition vitreuse, à la fois dans des simulations numériques de systèmes vitreux [Berthier, 2004, Berthier et al., 2011, Glotzer, 2000, Lacevic et al., 2003], dans quelques expériences dans des suspensions colloïdales (de pNIPAm) au repos [Sessoms et al., 2009] ou sous cisaillement [Nordstrom et al., 2011], ainsi que dans des matériaux granulaires vibrés à l’approche de la transition de jamming [Abate and Durian, 2007, Dauchot et al., 2011, Lechenault et al., 2008a,b]. Une autre façon de quantifier les hétérogénéités de dynamique est de regrouper les particules lentes et rapides adjacentes en clusters et de mesurer la taille de ces clusters. Cette taille a été trouvé croissante à la fois dans des suspensions colloïdales de sphères dures en fonction de la fraction volumique [Weeks

et al., 2000] et de sphères molles pendant le vieillissement avec l'âge du système [Yunker et al., 2009]. La mesure des longueurs de corrélation des quantités dynamiques, bien que plus difficile, a été réalisée dans des suspensions de sphères dures [Narumi et al., 2011, Weeks et al., 2007], où une tendance à la croissance a été observée dans un premier temps. Nos observations de croissance de l'intensité de l'hétérogénéité spatiale de la dynamique pour des temps d'observations courts avant la transition vitreuse sont compatibles avec ces observations d'hétérogénéités temporelles de la dynamique sur des temps d'observation long et ces mesures de longueur de corrélation, qui croissent à l'approche de la transition.

Nos observations diffèrent sur deux points cependant. Tout d'abord le système est déjà légèrement hétérogène spatialement à relativement basse fraction volumique (fig. 5.10-(a)) dans la suspension pour laquelle $\Phi/\Phi_0 = 0.1$. Ce comportement peut provenir de différents points. Dans cette suspension, la taille des sondes est de $1\ \mu\text{m}$, la fraction volumique en particule de pNIPAm est de l'ordre de 4%, la distance entre particule est de l'ordre de $4\ \mu\text{m}$, donc l'espace interparticulaire est de l'ordre de 2 – 3 diamètres des sondes en moyenne et fluctuant, pour les petites fractions volumiques, un effet de sonde d'une structure hétérogène est possible [Lu and Solomon, 2002]. La chimie des sondes pourrait être mise en cause, mais cela est moins probable car les sondes et les particules de pNIPAm sont toutes deux légèrement chargées négativement, ce qui nous assure des interactions au pire légèrement répulsives, à plus ou moins longue portée suivant la quantité d'ions en suspension. Notre mesure étant très sensible, elle met peut être en évidence un effet de second ordre. Le second point qui mérite discussion est le comportement des hétérogénéités dynamiques dans le verre vieillissant. A des fractions volumiques élevées, il a été observé dans certains systèmes une diminution des hétérogénéités de dynamique, dans des suspensions de sphères dures arrêtées [Weeks et al., 2000] et dans des suspensions de sphères molles, pour des fractions volumiques très grandes [Ballesta et al., 2008, Sessoms et al., 2009]. Ces dernières ne sont pas incompatibles avec nos mesures, qui ont lieu à des fractions volumiques plus basses. Un dernier point intéressant est l'échelle de taille et de temps sur laquelle les hétérogénéités de la dynamique sont sondées dans notre système et dans un système proche par Sessoms *et al.* [Sessoms et al., 2009]. Ils mesurent dans des suspensions encore à l'équilibre (similaire à notre $T = 25^\circ\text{C}$, $\Phi/\Phi_0 = 1.5$) des longueurs de corrélation de la dynamique de l'ordre de 10^4 diamètres de particule. Nous sommes capables de mesurer des différences importantes de dynamique entre sondes, se trouvant dans une zone de l'échantillon de l'ordre de 100×100 diamètres de particules au carré. Ces deux mesures ne sont pas nécessairement incompatibles mais elles indiquent le travail qu'il reste à faire pour comprendre les hétérogénéités de dynamique.

Une autre différence qui se dégage des expériences, c'est l'image. Ici de nombreux environnements dynamiques locaux, homogènes (distribution gaussienne des déplacements) sur l'échelle d'observation, sont largement distribués à travers l'échantillon, et induisent la partie *self* de la fonction de van Hove non gaussienne. On est assez loin de l'image d'Epinal des « sauts ». Cette image provient des sphères dures et sert premièrement de schéma pour expliquer le comportement du déplacement quadratique moyen des particules dans des suspensions colloïdales [Glotzer, 2000, Weeks et al., 2000]. La particule vibre à court lag time dans une cage formée par ses voisines puis fait des sauts de plus grande taille, pour s'échapper de sa cage. On relie souvent les distributions non gaussiennes de déplacement à l'existence de ses sauts [van den Ende et al., 2010]. Dans nos expériences, le comportement est clairement autre : sur le temps d'observation, soit la particule est dans un environnement rapide, soit elle est dans un environnement lent, et elle a une dynamique gaussienne quelle que soit l'environnement. On peut revenir à la vision en saut en posant une taille de coupure quelque peu arbitraire qui distingue entre « saut » et

« vibration ». Alors on visualise une dynamique hétérogène parce qu’il existe des particules qui font plus de « sauts » que les autres sur le temps d’observation, un comportement qui sert de base à un modèle cherchant à expliquer les distributions de déplacement non gaussiennes [Chaudhuri et al., 2007]. La définition de « sauts » est valide quand les mouvements globaux sont de l’ordre ou supérieurs à la taille de coupure, qui doit avoir un minimum de sens (par exemple la taille de la particule, le saut correspondant à un changement topologique de la structure). Elle n’est pas nécessaire ici pour mettre en évidence l’hétérogénéité de la dynamique dans notre cas.

Dans les états concentrés, verres à grands âges, le mouvement total enregistré est plus petit qu’un diamètre de particule, et on a quand même une dynamique très hétérogène. Dans ces états, la situation est plus proche des travaux de Widmer Cooper *et al.* [Widmer-Cooper and Harrowell, 2006, Widmer-Cooper et al., 2004] sur l’ensemble iso-configurationnel, où on cherche à prédire le comportement temps long à partir de la dynamique vibrationnelle de la suspension sans changement de structure (aucune particule ne bouge plus que son diamètre). La large distribution des MSD suggère qu’il existe une carte des mobilités sous-jacente où les particules vibrent plus ou moins, qui est inaccessible dans ces expériences pour lesquelles les particules ne sont pas imageables du fait de leur trop faible différence d’indice avec l’eau. Dans les verres vieillissants, les mesures que nous effectuons sont quasi-statiques, le système ne vieillit pas sur le temps de la mesure, pour les plus grands âges, aucune sonde ne se déplace sur des tailles plus grande qu’un diamètre de la particule de pNIPAm.

Finalement, notre méthode de mesure de la dynamique à travers des sondes comporte des limitations, qui ont motivé en partie le travail présenté aux chapitres suivants. En effet, puisque les particules ne sont pas directement visibles, la taille des hétérogénéités est inaccessible, ainsi qu’un éventuel lien entre la structure du système (comprise au sens large) et sa dynamique [Yunker et al., 2009]. Nous avons synthétisé des particules imageables pour tenter d’aborder ces questions.

5.4 Conclusion

Nous avons étudié la dynamique de vieillissement et les hétérogénéités de dynamique d’une suspension de microgels thermosensibles très mous, en investiguant le mouvement sous agitation thermique de sondes. En changeant la température, on ajuste la fraction volumique et on est capable d’étudier à la fois des suspensions liquides à l’équilibre et les état vitreux vieillissant *sur le même échantillon*.

En trempant la suspension d’un état liquide à basse fraction volumique et haute température vers une haute fraction volumique (basse température), on observe du vieillissement sur plusieurs heures. Ce vieillissement est plus rapide, vers un état plus dur en augmentant l’amplitude de la trempe.

Nous avons observé le développement d’une hétérogénéité purement spatiale de la dynamique avant la transition vitreuse, qui persiste dans les états hors équilibre. Les sondes montrent toujours des distributions individuelles de déplacement ($p_i(\Delta x, t)$) gaussiennes, à l’équilibre comme dans les états vitreux, ce qui indique que leur environnement dynamique local est homogène. Quand la fraction volumique augmente, les environnements dynamiques locaux deviennent de plus en plus différents d’une sonde à l’autre, ce qui indique qu’une hétérogénéité spatiale de la dynamique se développe.

Dans un régime que l’on peut qualifier de surfondu, où les systèmes sont hétérogènes mais à

l'équilibre, et dans les verres, nous avons montré que la distribution statistique de ces environnements dynamiques, quantifiés par le déplacement quadratique moyen de la sonde individuelle, décroît exponentiellement à grand MSD, ce qui indique que la dynamique moyennée d'ensemble est dominée par une petite fraction de zones de mobilité plus grande que la moyenne sur nos échelles de temps d'observation, plutôt que par des « sauts » que les sondes subiraient de temps en temps. Nous montrons que cette distribution peut expliquer les queues exponentielles observées des parties *self* des fonctions de van Hove.

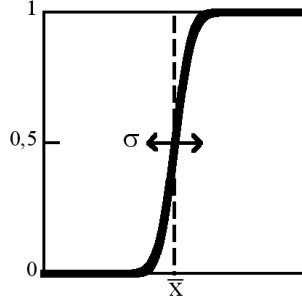
Finalement nous avons analysé la variance de cette distribution en fonction de la fraction volumique et en fonction de l'âge dans l'état vitreux. Cette variance nous permet de mesurer l'intensité de l'hétérogénéité de dynamique. Quand on augmente la fraction volumique, celle-ci augmente. Dans l'état vitreux, malgré des mesures fortement bruitées, une tendance à la croissance de l'intensité de l'hétérogénéité semble apparaître quand la suspension devient plus arrêtée. Des mesures directes où toutes les particules sont suivies sont cependant nécessaires pour confirmer ces résultats.

5.5 Complément : Distribution cumulative des déplacements

La distribution de probabilité cumulative des déplacements d'une variable aléatoire X , comme le déplacement Δx des sondes pendant un lag time t , est la probabilité d'observer une réalisation x de cette variable, plus petite que X :

$$C(X) = p(x \leq X) = \int_{-\infty}^X p(x) dx \quad (5.14)$$

Une représentation schématique d'une CDF typique (ici construite à partir d'une distribution gaussienne) est montrée ci-dessous :



C'est une fonction croissante de X , qui varie de 0 à 1. Elle est antisymétrique (si la PDF est symétrique) autour de la valeur médiane de la variable X , $C(\bar{X}) = 0.5$, et elle a une largeur typique valant l'écart-type de la distribution de X (notée σ dans le schéma, c'est la racine du MSD quand $X = \Delta x$).

Elle se construit de la manière suivante. On ordonne du plus petit au plus grand les déplacements, pris dans l'ensemble de déplacement dont on veut déterminer la statistique⁴. On associe à chaque déplacement son numéro d'ordre, divisé par le nombre total de déplacements considérés. Le tracé du numéro d'ordre normalisé en fonction du déplacement permet de visualiser la CDF. La façon de construire la CDF lui confère un certain nombre d'avantage. Elle possède autant de points qu'il y a de déplacements dans l'ensemble statistique, soit considérablement plus que dans un histogramme. Elle ne nécessite pas de définir des *bins* contrairement aux histogrammes. L'ajustement des queues des distributions aux grands déplacements sera alors plus précis, car l'ajustement est réalisé sur bien plus de points.

Notre but principal est de connaître la forme détaillée des *queues* des CDF, pour les grands déplacements, positifs et négatifs. Comme ici la situation est symétrique, car les PDF des déplacements le sont, on ne s'intéresse qu'aux déplacements positifs. Une analyse similaire à celle que nous allons mener pour les déplacements négatifs donne des résultats identiques.

Aux grands déplacements positifs, la CDF approche de 1. Pour zoomer sur ce qui se passe quand $C(\Delta x)$ approche de 1, nous étirons la queue de la distribution cumulative en calculant pour $\Delta x > 0$ la quantité :

$$y = -\ln(2(1 - C(\Delta x))), \quad (5.15)$$

qui diverge quand $C(\Delta x)$ tend vers 1 (Δx vers $+\infty$). Pour les valeurs négatives de Δx , nous calculons $y' = \ln(2C(x))$, qui diverge quand C tend vers 0 (Δx vers $-\infty$), pour laquelle nous trouvons des résultats en accord quantitatif avec ceux des $\Delta x > 0$

4. soit les déplacements de toutes les sondes à tous les temps initiaux pour la distribution cumulative moyennée d'ensemble des déplacements, soit les déplacements d'une sonde à tous les temps initiaux pour une CDF individuelle

Deux cas particuliers sont d'un grand intérêt pour nous : le cas d'une PDF des déplacements gaussienne, et le cas d'une PDF de déplacement décroissant exponentiellement à grands déplacements.

Dans le cas de la PDF de déplacements gaussienne, $p(\Delta x) = \exp(-(\Delta x)^2/\langle \Delta r^2 \rangle) / \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$, la CDF est donnée par :

$$C_{gauss}(\Delta x) = \frac{1 + \operatorname{erf}\left(\Delta x / \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}\right)}{2}, \quad (5.16)$$

où erf est la fonction erreur. Pour les grands déplacements ($\Delta x \gg \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$), la CDF étirée est donnée en insérant l'équation 5.16 dans l'équation 5.15 et en développant à grand Δx :

$$y_{gauss} = -\ln(1 - \operatorname{erf}(u)) = u^2 + \frac{1}{2} \ln \pi + \ln u + O(u^{-2}), \quad (5.17)$$

où $u = \Delta x / \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$. Une dépendance *quadratique* de y en Δx , au premier ordre, est donc réminiscent d'une PDF des déplacements *gaussienne*. Lors des ajustements de la variable y par un comportement gaussien, nous ajustons par l'expression non développée $-\ln(1 - \operatorname{erf}(u))$, valable pour tout u , plutôt que par le développement asymptotique.

Dans le cas d'une PDF des déplacements à queue exponentielle, si la PDF des déplacements suit l'équation $p(\Delta x) = \exp(-|\Delta x|/\lambda) / \lambda$ pour les grands Δx , alors la CDF des déplacements est donnée à grand Δx par :

$$C_{exp}(\Delta x) = 1 - B \exp\left(-\frac{\Delta x}{\lambda}\right), \quad (5.18)$$

où B dépend de la forme précise de la PDF à petits déplacements. La CDF étirée est alors donnée, à grands déplacements par :

$$y_{exp} = \frac{\Delta x}{\lambda} - \ln(2B). \quad (5.19)$$

Une divergence *linéaire* de la CDF étirée est donc équivalente à une décroissance *exponentielle* de la PDF des déplacements.

Enfin, si la CDF étirée est ajustée par $y = a u + b$ ($u = x / \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$), on montre que la PDF des déplacements est donnée par :

$$p(u) = \frac{a}{2} \exp(-b) \exp(-a u). \quad (5.20)$$

Si l'ajustement est valable sur un intervalle $u \in [u_0; u_1]$, alors la PDF décroît exponentiellement sur un nombre de décade n donné par :

$$n = \log_{10}(p(u_0)/p(u_1)) = (a(u_1 - u_0)) \log_{10}(e). \quad (5.21)$$

La figure 5.15 montre les CDF individuelles et moyennée d'ensemble des déplacements des sondes dans la suspension très diluée, liquide, à l'équilibre, et dans l'état vitreux, sur lesquels nous nous concentrons. Dans l'état *liquide* à basse concentration, les CDF individuelles présentent une distribution resserrée, qui indique que la suspension possède une dynamique *spatialement homogène*. Les CDF individuelles comme moyennée d'ensemble sont toutes parfaitement ajustables par l'équation 5.17, indiquant que la PDF correspondante est *gaussienne*. Dans l'état *vitreux*, les CDF individuelles sont largement distribuées mais toujours parfaitement ajustables

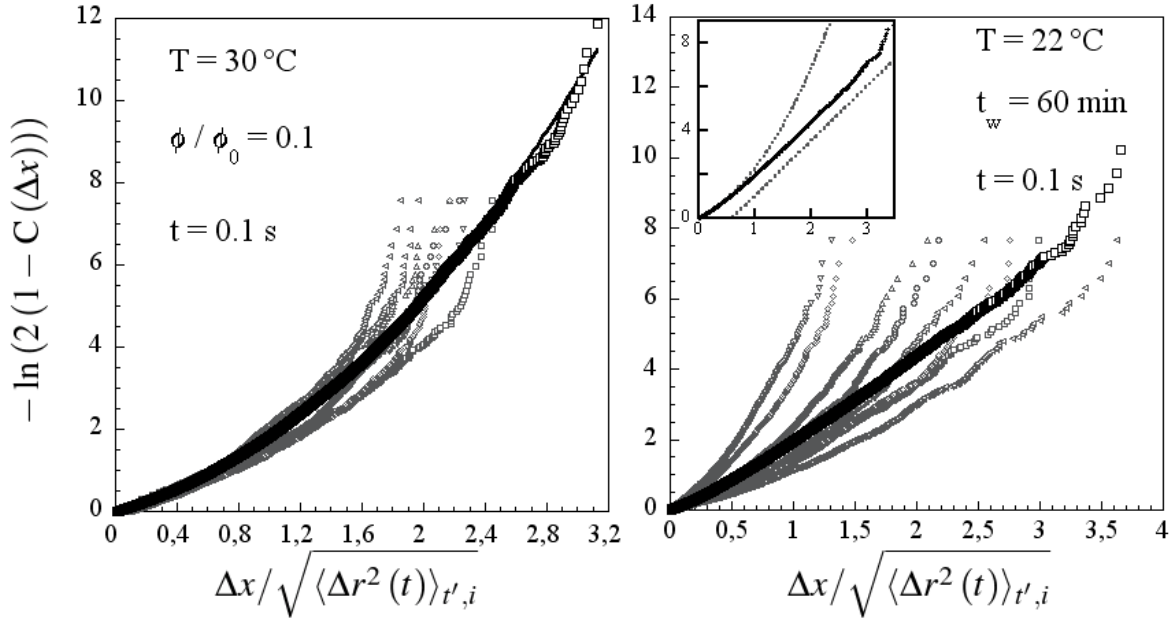


FIGURE 5.15 – Distribution de probabilité cumulative (CDF) des déplacements des sondes dans l'état liquide dilué à l'équilibre (gauche) et dans un état vitreux (droite). Les symboles en gris représentent les CDF individuelles des sondes, les symboles noirs représentent la CDF moyenné sur l'ensemble des sondes. Dans l'état liquide, Toutes les CDF sont bien ajustée par des distributions gaussiennes de déplacement, et la distribution des CDF individuelles est resserrée. Dans l'état vitreux, les CDF individuelles de déplacements sont très largement distribuées. L'insert montre la CDF moyennée d'ensemble avec deux ajustements : l'un correspondant à la gaussienne à petit déplacement et un ajustement linéaire à grand déplacements qui prouve que la distribution y décroît exponentiellement.

par l'équation 5.17, ce qui indique que la dynamique individuelle des sondes est *localement gaussienne* (figure 5.15 droite). La moyenne d'ensemble des CDF étirées est une fonction linéaire du déplacement, ce qui prouve que la PDF *moyennée d'ensemble* décroît *exponentiellement* avec le déplacement sur 3 décades⁵.

5. Dans l'état vitreux à $T = 22^\circ\text{C}$, nous trouvons $a = 2.40 \pm 0.05$ et $b = -0.40 \pm 0.05$, valable sur l'intervalle $u \in [0.7; 3.5]$. Ceci est équivalent à une décroissance exponentielle de la PDF sur 3 décades.

5.6 Complément : Propriétés des distributions de déplacement quadratique moyen

Dans ce chapitre 5, nous étudions les distributions de probabilité des déplacements quadratiques moyens des sondes dans les suspensions de microgels, comme un moyen pour caractériser les hétérogénéités de la dynamique. Dans cette section, nous présentons les propriétés théoriques de ces distributions dans des fluides homogènes, puis nous comparons les capacités des deux algorithmes de suivi de particules à notre disposition à mesurer ces distributions dans un fluide homogène. Nous analysons enfin l'écart entre distribution théoriquement attendue et distribution obtenue dans un fluide homogène, conséquence des erreurs de détection des algorithmes. Nous déterminons ainsi la sensibilité de notre mesure des hétérogénéités de la dynamique dans les suspensions concentrées de microgels par les distributions spatiales de MSD.

5.6.1 Contexte

Dans ce chapitre, nous quantifions les hétérogénéités spatiales de la dynamique en analysant les distributions des déplacements quadratiques moyens (MSD) de sondes dans les suspensions concentrées de microgels. Nous estimons le déplacement quadratique moyen des sondes, $\Delta_i = \langle \Delta r_i^2(t) \rangle$, pendant un lag time t , en calculant une moyenne temporelle, en moyennant sur tous les déplacements de durée t mesurables pendant la durée du film t_{rec} :

$$\Delta_i = \frac{1}{t_{rec} - t} \sum_{t'=1}^{t_{rec}-t} (\mathbf{r}(t' + t) - \mathbf{r}(t'))^2 \quad (5.22)$$

avec $\mathbf{r} = (x, y)$. On se place ici dans le cas de déplacements mesurés dans deux dimensions uniquement, x et y . Chaque sonde dans la suspension, homogène ou pas, exhibera un déplacement quadratique moyen Δ_i . On note Δ_{th} le déplacement quadratique moyen moyenné d'ensemble des sondes dans le fluide. Comme on le verra au paragraphe suivant, on peut approximer Δ_{th} par la moyenne sur les différentes sondes des Δ_i . La quantité qui nous intéresse ici est la probabilité d'observer un déplacement quadratique moyen Δ_i pour une sonde i , notée $P(\Delta_i)$.

Nous cherchons à analyser le comportement de $P(\Delta_i)$ dans le cas simple de sondes dans un liquide homogène ayant une distribution des déplacements gaussienne. Fixant un lag time t , la distribution attendue théoriquement des *déplacements* en une dimension s'écrit (ici dans la direction x , *idem* dans la direction y) :

$$p_{th}(\Delta x) = p_i(\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta_{th}}} \exp \left(-\frac{(\Delta x)^2}{\Delta_{th}} \right), \quad (5.23)$$

où Δx est un déplacement simple dans la direction x et Δ_{th} est le déplacement quadratique moyen théorique des sondes en 2 dimensions, soit $\Delta_{th} = 2\langle \Delta x^2 \rangle$. Si l'on estimait le déplacement quadratique moyen de ces sondes en réalisant une vraie moyenne d'ensemble, c'est à dire pour lequel tous les déplacements possibles sont explorés, suivant la loi $p_{th}(\Delta x)$, le déplacement quadratique moyen de chaque sonde dans ce cas simple serait $\Delta_i = \Delta_{th}$. Cependant, pour estimer le déplacement quadratique moyen des sondes, nous calculons une moyenne temporelle, en moyennant sur un nombre fini (noté N_{ind} dans la suite) de déplacements mesurés. Dans le cas où la probabilité pour la particule de faire un déplacement à un instant initial t' est effectivement

$p_{th}(\Delta x)$ (ergodicité), du fait du nombre fini d'instants initiaux à partir duquel Δ_i est évalué, celui-ci ne prendra pas la valeur Δ_{th} , mais une valeur proche, et les Δ_i évalués pour différentes sondes fluctueront autour de Δ_{th} . Il faut donc déterminer si les fluctuations que nous observerons sont de simples fluctuations dues au nombre fini d'instant initiaux dans le calcul de Δ_i , ou le reflet d'une véritable hétérogénéité spatiale de la dynamique. Le reste de cette section s'emploie à évaluer l'amplitude des fluctuations statistiques, que nous trouverons inférieure à l'amplitude de l'hétérogénéité dans le verre.

5.6.2 Approche théorique

Abordons le problème d'un point de vue théorique dans un premier temps. Dans cette première partie, nous dérivons une expression théorique pour la distribution de déplacements quadratiques moyens de sondes dans un fluide homogène (pour lequel la statistique des déplacements est gaussienne) quand les déplacements quadratiques moyens sont mesurés sur un nombre N_{ind} fini de déplacements indépendants. Du fait des fluctuations statistiques de la valeur du MSD mesuré, la distribution possède une largeur fini, son écart type étant d'ordre $1/\sqrt{N_{ind}}$.

Nous nous plaçons dans le cas d'un mouvement mesuré en 2 dimensions. Le déplacement quadratique moyen d'une sonde Δ_i est supposé calculé en considérant N_{ind} temps initiaux *indépendants* et des déplacements dans 2 directions indépendantes (x et y) ayant la même statistique de déplacements. On évalue donc Δ_i sur $2N_{ind}$ déplacements indépendants.

$$\Delta_i = \frac{1}{2N_{ind}} \sum_{j=1}^{2N_{ind}} (\Delta x_j)^2 \quad (5.24)$$

La fonction caractéristique de $2N_{ind}\Delta_i = \sum_{j=1}^{2N_{ind}} (\Delta x_j)^2 = Y$, est la transformée de Fourier de sa distribution de probabilité :

$$\phi_Y(z) = \int_0^{+\infty} P(Y) \exp(izY) dY. \quad (5.25)$$

Elle s'écrit, parce que les déplacements Δx_j sont supposés tous indépendants :

$$\phi_Y(z) = (\phi_X(z))^{2N_{ind}}, \quad (5.26)$$

où $\phi_X(z)$ est la fonction caractéristique de $X = \Delta x^2$. En considérant que $p_{th}(\Delta x)$ est une gaussienne, on montre que :

$$\phi_X(z) = \int_0^{+\infty} \frac{e^{-X/\Delta_{th}}}{\sqrt{X\pi\Delta_{th}}} e^{izX} dX \quad (5.27)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 - iz\Delta_{th}}} \quad (5.28)$$

On en déduit la distribution de probabilité de Y , par transformée de Fourier inverse :

$$P(Y) = \frac{\theta(Y)}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-iYz} \left(\frac{1}{1 - i\Delta_{th}z} \right)^{N_{ind}} \quad (5.29)$$

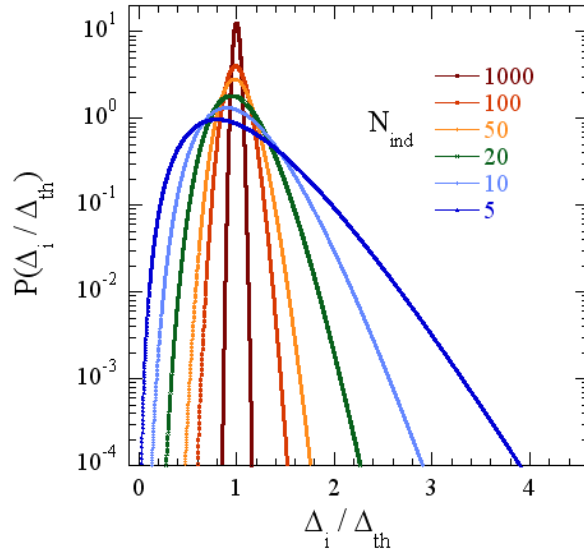


FIGURE 5.16 – Distributions $P(\Delta_i)$ des déplacements quadratiques moyens Δ_i , normalisées par la moyenne d'ensemble Δ_{th} , calculées à partir de l'équation 5.31, pour différentes valeurs du nombre de déplacements indépendants N_{ind} avec lequel Δ_i est évalué. Plus N_{ind} est faible, plus la distribution des déplacements est large.

où $\theta(Y)$ vaut 1 si $Y \geq 0$ et 0 sinon. On montre alors que, pour les Y positifs :

$$P(Y) = \frac{1}{(N_{ind} - 1)!} \frac{Y^{N_{ind}-1}}{\Delta_{th}^{N_{ind}}} e^{-Y/\Delta_{th}} \quad (5.30)$$

Qui se traduit en :

$$P(\Delta_i) = \frac{N_{ind}^{N_{ind}}}{\Delta_i (N_{ind} - 1)!} \left(\frac{\Delta_i}{\Delta_{th}} e^{-\Delta_i/\Delta_{th}} \right)^{N_{ind}} \quad (5.31)$$

Qui devient, quand on utilise la formule de Stirling ($N_{ind} \gg 1$) :

$$P(\Delta_i) = \frac{\sqrt{N_{ind}}}{\Delta_i \sqrt{2\pi}} \left(\frac{\Delta_i}{\Delta_{th}} e^{-(\Delta_i/\Delta_{th}-1)} \right)^{N_{ind}} \quad (5.32)$$

Dans la suite, on présente les distributions de MSD individuels en fonction du déplacement normalisé par le MSD moyenné d'ensemble, $z = \Delta_i/\Delta_{th}$, dont la probabilité s'écrit :

$$P(z) = \frac{N_{ind}^{N_{ind}}}{z (N_{ind} - 1)!} (ze^{-z})^{N_{ind}} \quad (5.33)$$

La figure 5.16 montre des distributions $P(\Delta_i)$ évaluées pour différents N_{ind} à partir de l'équation 5.31. La distribution $P(\Delta_i)$ est centrée autour de Δ_{th} . On peut montrer que la variance des Δ_i , $\sigma^2(\Delta_i)$ vaut $\sigma^2(\Delta_i) = \Delta_{th}^2/N_{ind}$. La largeur de la distribution est donc d'ordre $1/\sqrt{N_{ind}}$. En particulier, elle s'élargit quand N_{ind} diminue. Quand $N_{ind} \rightarrow \infty$, la distribution de probabilité tend vers une distribution delta, centrée sur Δ_{th} (à temps d'enregistrement infini, tous les Δ_i valent Δ_{th} , puisqu'on a supposé l'ergodicité du système). La distribution est quasi-symétrique autour de Δ_{th} pour les grands N_{ind} et devient de plus en plus asymétrique à mesure que N_{ind} décroît.

5.6.3 Mesures de distributions de MSD dans un fluide homogène

Nous allons maintenant mesurer les distributions de déplacements quadratiques moyens dans un liquide purement visqueux, mélange de glycérol et d'eau, grâce aux deux algorithmes de suivi à notre disposition (Circularité et Corrélation, voir chapitre 4). Nous verrons que quand N_{ind} est faible ($N_{ind} < 10^2$), la distribution des MSD $P(\Delta_i)$ est bien décrite par l'expression 5.31, pour les deux algorithmes. Cependant, à grand N_{ind} , nous verrons que les distributions sont plus larges qu'attendu. Nous identifierons la cause de cet élargissement : les erreurs de détection des algorithmes. Nous verrons que l'élargissement est légèrement plus faible pour l'algorithme Circularité que pour Corrélation.

Pour construire ces distributions de MSD individuels, nous procédons de la façon suivante. Le mouvement brownien d'environ mille sondes est enregistré dans l'état que l'on souhaite étudier. Comme un film ne permet pas de suivre plus d'une centaine de sondes à la fois, de 10 à 20 films sont enregistrés successivement, dans des endroits différents de l'échantillon. Dans le cas où le système étudié est hors équilibre (lors des trempes), la trempe est répétée de 10 à 20 fois, pour des échantillons qui ont tous le même état de référence à haute température, les films étant enregistré à des âges constants, et la distribution est construite à partir des trajectoires des sondes de toutes les trempes réunies. La longueur de la trajectoire de chaque sonde est t_{rec} , la durée du film. Pour construire la distribution des MSD individuels, on les calcule puis on construit l'histogramme des MSD, que l'on normalise pour que l'intégrale de l'histogramme normalisé vaille 1. On estime les barres d'erreurs de chaque point de la distribution en calculant la quantité $\sqrt{P(\Delta_i)(1 - P(\Delta_i))/N_h}$, où N_h est le nombre total de sondes servant à construire l'histogramme.

Pour tracer les distributions normalisées, il nous faut un estimateur de Δ_{th} . L'estimateur que nous utilisons, qui présente un biais minimum dans notre situation [Savin and Doyle, 2007], est le déplacement quadratique moyen moyenné sur toutes les sondes, $\langle \Delta_i \rangle_i = \langle \Delta r^2(t) \rangle$. Comme la longueur de la trajectoire de chaque sonde est constante et vaut t_{rec} , le nombre de déplacements indépendants maximum accessible pour un lag time donné t est de $N_{ind} = t_{rec}/t$.

Considérons à présent les distributions de MSD mesurés dans un fluide purement visqueux homogène, à l'équilibre, un mélange glycérol-eau (73%-27% vol.) à $T = 25^\circ\text{C}$ (appelé « gly73 » dans la suite). Nous allons ainsi pouvoir tester la validité de l'équation 5.31 pour décrire les distributions mesurées et obtenir un point de référence permettant de discriminer un fluide homogène d'un fluide hétérogène spatialement.

La figure 5.17 présente des distributions de MSD individuels mesurées dans le « gly73 », pour 2 lag times, $t = 0.04$ s et $t = 0.4$ s, et les deux algorithmes de suivi de particules décrit au chapitre 4, Corrélation et Circularité. Le rapport signal sur bruit est ici de $S/N \simeq 6$. Les films complets durent $t_{rec} = 40$ s, soit 2000 images. Les trajectoires de toutes les sondes sont de cette longueur, de sorte que le calcul du MSD individuel, à un lag time t donné, se fait sur $N_{ind} = t_{rec}/t$ déplacements *indépendants*. Comme on le voit en figure 5.17, la forme de la distribution de MSD dépend donc du lag time. Si on ajuste les distributions avec l'expression 5.31, on mesure un nombre de déplacements indépendants effectifs N_{eff} , qui mesure la largeur de la distribution. Ce N_{eff} est un moyen de quantifier la largeur de la distribution. Il est équivalent à la variance σ^2 : $\sigma^2 = 1/N_{eff}$.

Pour $N_{ind} \lesssim 150$, l'ajustement des distributions est bon, dans les barres d'erreur (voir $t = 0.4$ s, $N_{ind} = 100$, courbes rouges, fig. 5.17), et $N_{eff} = N_{ind}$ aux incertitudes près (voir inserts N_{eff} vs N_{ind} de la figure 5.17), pour les 2 algorithmes.

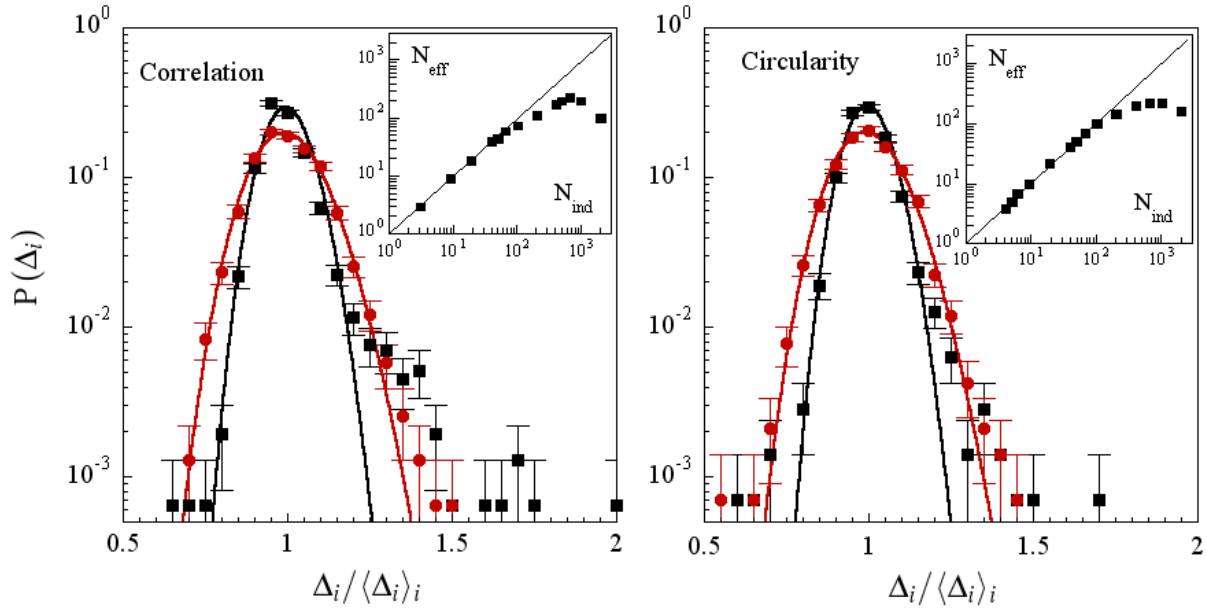


FIGURE 5.17 – Distribution des déplacements quadratiques moyens des sondes individuelles, normalisés par le MSD moyen sur les sondes, dans un mélange glycérol-eau (73%-27% vol.) à $T = 25\text{ °C}$, pour $t = 0.04\text{ s}$ (2 images, $N_{ind} = t_{rec}/t = 1000$, Noir) et $t = 0.4\text{ s}$ (20 images, $N_{ind} = 100$, Rouge). Pour tous les films de cette figure, $S/N \simeq 6$. Deux algorithmes de suivi de particule sont utilisés : l’algorithme Corrélation (gauche) et l’algorithme Circularité (droite). Les courbes en trait plein ajustent les distributions par l’expression 5.31, dont on déduit un N_{eff} . Corrélation : $t = 0.04\text{ s}$, $N_{eff} = 215 \pm 7$; $t = 0.4\text{ s}$, $N_{eff} = 99 \pm 3$. Circularité : $t = 0.04\text{ s}$, $N_{eff} = 230 \pm 15$; $t = 0.4\text{ s}$, $N_{eff} = 100 \pm 3$. En insert dans chaque panneau, N_{eff} ajusté en fonction de $N_{ind} = t_{rec}/t$ attendu, pour l’algorithme considéré. Pour les deux algorithmes, tant que t est grand, $N_{ind} \lesssim 150$, l’accord entre théorie et expérience est bon. Quand $N_{ind} \gtrsim 150$, $N_{eff} < N_{ind}$, N_{eff} saturant à 250 au maximum, et l’accord entre l’ajustement et les données se dégrade. Il existe un excès de particules détectées plus rapides, qui forme une queue dans la distribution (voir courbes noires, $t = 0.04\text{ s}$, $N_{ind} = 1000$), du fait d’erreurs de suivi. Cet effet est moins marqué pour l’algorithme Circularité que pour l’algorithme Corrélation.

Pour $N_{ind} \gtrsim 150$, l’ajustement des distributions est plus mauvais (voir $t = 0.04\text{ s}$, $N_{ind} = 1000$, courbes noires, fig. 5.17). Les courbes s’écartent de ce qu’on attend théoriquement de deux façons. D’une part, on voit apparaître une surabondance de sondes un peu plus rapides que le reste, qui génèrent une queue de particules rapides, la distribution expérimentale s’écartant de l’ajustement par l’éq. 5.31. Cette queue est moins marquée pour l’algorithme Circularité que pour Corrélation. D’autre part, le N_{eff} extrait des ajustements est plus petit que N_{ind} (voir inserts, fig. 5.17) indiquant une distribution des MSD plus large qu’attendue. N_{eff} atteint à grand N_{ind} une valeur comprise entre 200 et 250, pour les deux algorithmes, dans la situation de la figure 5.17.

Pour comprendre d’où proviennent ces écarts, nous inspectons de façon approfondies les trajectoires des sondes. Pour quelques sondes, on constate, notamment avec l’algorithme Corrélation des erreurs flagrantes de détection, provenant des mouvements verticaux des sondes. Ces erreurs

expliquent une petite partie de la queue de la distribution de MSD constatée (les points les plus éloignés de la moyenne). Nous limitons cet effet en inspectant les trajectoires mesurées et en rejetant les particules dont le suivi contient des erreurs flagrantes.

Cependant, la figure 5.17-(b) ne contient notamment pas d'erreurs flagrantes. La déformation de la distribution par rapport à la forme théorique, et le fait que N_{eff} reste très différent de N_{ind} provient donc d'un effet plus subtil. Nous faisons l'hypothèse que ces écarts proviennent également des imprécisions dans la détection, notamment des erreurs statiques (dues au bruit sur les profils d'intensité) et dynamiques (dues au temps d'exposition fini de la camera) [Savin and Doyle, 2005a].

Comme on peut le voir dans les inserts de la figure 5.17 (ainsi qu'en fig. 5.18-(b)), la valeur de N_{eff} dépend de N_{ind} même dans la zone des grands N_{ind} . On peut le comprendre comme il suit. Si on considère que le déplacement mesuré est la somme du déplacement vrai et d'une erreur statique [Savin and Doyle, 2005a], $\Delta x = \Delta x_{true} + \Delta x_{err}$, et que les deux quantités ne sont pas corrélées, alors $\Delta_i = \langle \Delta x_{true}^2 \rangle + \langle \Delta x_{err}^2 \rangle$. La statistique est finie ($\langle \cdot \rangle$ est calculée sur N_{ind} réalisations indépendantes) à la fois pour le déplacement vrai et pour l'erreur, de sorte que la correction que $\langle \Delta x_{err}^2 \rangle$ induit sur $P(\Delta_i)$ à un N_{ind} donné est elle-même dépendante de N_{ind} .

La distribution du MSD des sondes, qui dans un fluide homogène devrait être un pic delta est élargie par deux phénomènes, qui s'interprètent comme des « bruits » sur la valeur mesurée du MSD. Le premier est dû à la statistique finie sur lequel le MSD est calculé. Le second vient d'être identifié et nous supposons qu'il est dû à l'efficacité finie des algorithmes de suivi des particules. Pour fonder notre hypothèse, nous allons maintenant étudier l'influence de deux paramètres sur ce bruit, le rapport signal sur bruit des images de vidéo-microscopie et la valeur du MSD des sondes, à travers la largeur des distributions de déplacement, quantifié par la variable N_{eff} .

Influence de S/N sur la largeur de la distribution des MSD La figure 5.18-(a) présente l'évolution de la largeur de la distribution en fonction du rapport signal sur bruit, dans un cas où la statistique pour le calcul des MSD individuels est grande ($N_{ind} = 1000$), dans des expériences de sondes immergées dans le « glyc73 » pour deux rapports signal sur bruit, $S/N = 6$ et $S/N = 11$. En augmentant le S/N , N_{eff} est augmenté (d'un facteur 2 ici), la largeur des distributions diminue. L'accord entre l'ajustement par l'eq. 5.31 et la distribution est également amélioré. La figure 5.18-(b) résume le comportement de N_{eff} en fonction de N_{ind} pour les deux rapports signal sur bruit que nous considérons. Pour les N_{ind} faibles (faible statistique), $N_{eff} \simeq N_{ind}$. Pour les grands N_{ind} , $N_{eff} < N_{ind}$. Quand S/N augmente, N_{eff} augmente, ce qui indique une diminution de la largeur de la distribution. Le changement de comportement de N_{eff} en fonction de N_{ind} a lieu à N_{ind} plus grand, et la largeur des distributions est plus faible à grand N_{ind} , quand S/N augmente.

L'augmentation du rapport signal sur bruit améliore la précision du suivi de particule. L'erreur sur Δ_i en est diminuée, ce qui réduit la largeur de la distribution de MSD individuels, expliquant le comportement observé en figure 5.18. Pour les N_{ind} faibles (faible statistique), les effets des erreurs de détections sont négligeables par rapport aux effets de la statistique finie dans la largeur de la distribution des MSD individuels. Pour les grands N_{ind} , les effets de pure statistique deviennent petits et on observe les effets des erreurs de détection.

Influence de la valeur du MSD sur la largeur de la distribution des sondes Etudions maintenant à rapport signal sur bruit fixé l'influence de la valeur absolue du MSD moyenné sur les sondes $\langle \Delta_i \rangle_i$ sur la forme de la distribution. La figure 5.19-(a) montre deux distributions de

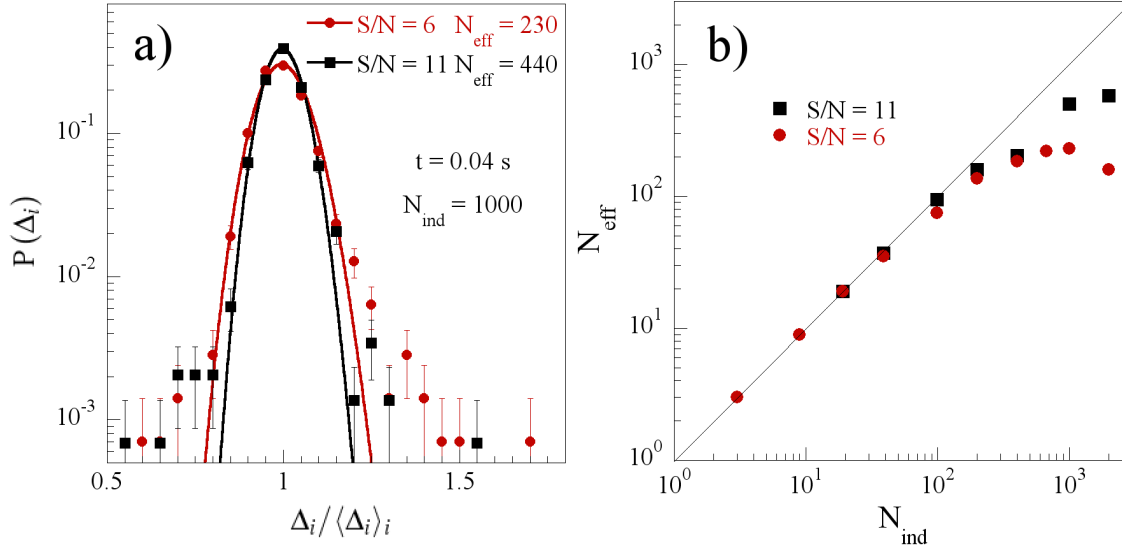


FIGURE 5.18 – Effet de l’amélioration du rapport signal sur bruit sur la forme de la distribution de MSD individuels. (a) Dans un mélange glycérol-eau (73%-27% vol.) à $T = 25$ °C, pour $t = 0.04$ s (2 images, $N_{ind} = t_{rec}/t = 1000$). Pour un rapport $S/N = 6$, $N_{eff} = 230 \pm 20$ (rouge). Pour $S/N = 11$, $N_{eff} = 440 \pm 20$ (bleu). L’algorithme Circularité est utilisé. On observe un resserrement de la distribution révélateur d’une diminution du bruit de détection, ainsi qu’un meilleur ajustement des courbes avec l’expression 5.31. (b) Largeur inverse mesurée de la distribution de MSD individuels (N_{eff}) en fonction de la largeur inverse attendue en ne prenant en compte que la statistique finie N_{ind} , pour deux rapports signal sur bruit, $S/N = 6$ et $S/N = 11$. A faible N_{ind} la largeur de la distribution provient essentiellement de la statistique finie et $N_{eff} = N_{ind}$. A grand N_{ind} , l’augmentation de S/N diminue le bruit de détection et induit à N_{ind} fixé une augmentation de N_{eff} donc une diminution de la largeur de la distribution.

MSD individuelles mesurées dans le « gly73 » pour un rapport $S/N = 11$ et une statistique de calcul prise constante de $N_{ind} = 100$ déplacements indépendants, pour deux lag times différents, donc deux MSD moyens différents. La largeur de la distribution croît (N_{eff} décroît) quand le MSD moyen diminue. Le panneau (b) de la figure 5.19 présente l’écart $(1/N_{eff} - 1/N_{ind})$, normalisé par N_{ind} , entre les variances mesurées ($1/N_{eff}$) et attendues ($1/N_{ind}$) des distributions, en fonction du MSD moyen pour lequel la distribution est construite, pour différentes valeurs de N_{ind} . Les écarts relatifs entre les courbes aux différents N_{ind} ont peu de sens à cause du choix arbitraire de la normalisation (par N_{ind} spécifiquement). La variation de l’écart, à N_{ind} fixé, en fonction du MSD moyenné sur les sondes nous indique clairement que plus le MSD est faible, plus la distribution de déplacement quadratique moyen s’élargie de façon relative.

Ceci est une preuve supplémentaire que l’élargissement est causé par les erreurs de détections. En effet, pour des déplacements plus petits, les erreurs de détections, qui ne dépendent pas du lag time, sont une part plus importante du MSD total. La distribution de MSD aura alors une largeur relative $1/\sqrt{N_{eff}}$ dans laquelle les erreurs du suivi ont un poids relatif plus important. Le bruit statistique étant fixe et le bruit dû aux erreurs croissant, la largeur de la distribution augmente quand le MSD diminue.

De façon intéressante, en normalisant le MSD par N_{ind} , on obtient un collapse de toutes les

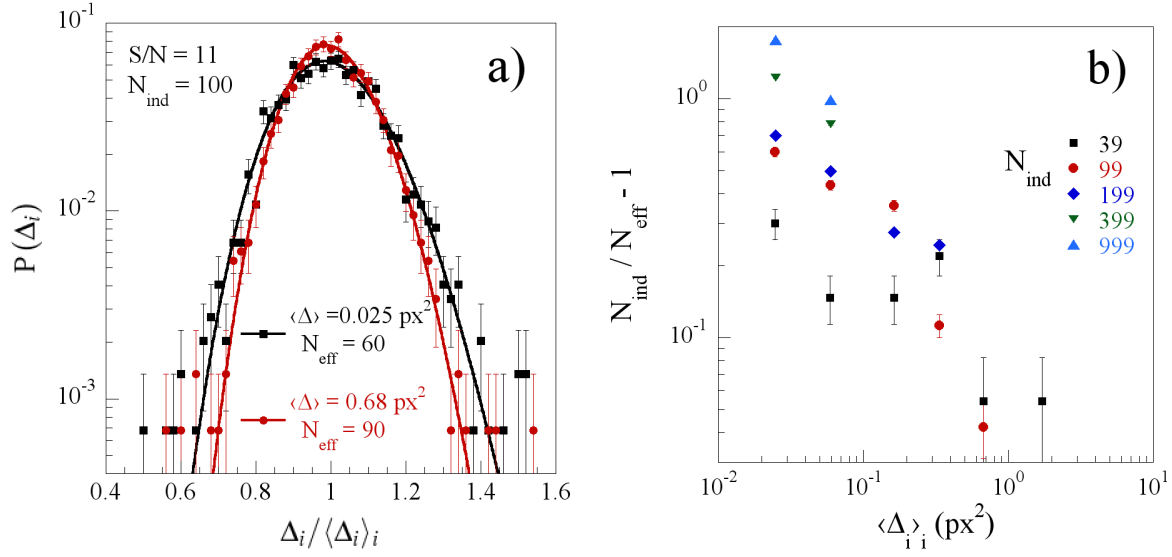


FIGURE 5.19 – (a) - Distribution de MSD individuels dans un mélange glycérol-eau (73%-27% vol.) à $T = 25^\circ\text{C}$, pour $S/N = 11$ et $N_{\text{ind}} = 100$ imposés, pour deux lag times, $t = 20$ images, $\langle \Delta_i \rangle_i = 0.68 \text{ px}^2 = 1.3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$ et $t = 1$ image, $\langle \Delta_i \rangle_i = 0.025 \text{ px}^2 = 4.7 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2$. Les ajustements par l'équation 5.31 sont montrés en trait plein. On trouve $N_{\text{eff}} = 90$ pour $t = 20$ images et $N_{\text{eff}} = 60$ pour $t = 1$ image. La distribution s'élargit quand le MSD moyenné sur les sondes diminue. (b) - Ecart normalisé entre la largeur des distributions et la largeur attendue, $1/N_{\text{eff}}$ et $1/N_{\text{ind}}$, pour différents N_{ind} (voir légende), en fonction de $\langle \Delta_i \rangle_i$. L'effet du bruit est d'autant plus grand que le MSD est petit.

courbes sur une seule courbe, d'équation $(N_{\text{ind}}/N_{\text{eff}} - 1) \sim (\langle \Delta_i \rangle_i / N_{\text{ind}})^{-1/2}$, comme on le voit en figure 5.20. L'écart normalisé entre variance de la distribution de MSD attendue et mesurée, ne dépend, à rapport signal sur bruit fixé, que de la variance absolue de la distribution de MSD $\langle \Delta_i \rangle_i / N_{\text{ind}}$. L'écart entre distribution mesurée et absolue commence à croître quand la variance devient plus petite que l'erreur statique mesurée dans le MSD, $2\epsilon^2$.

5.6.4 Résumé

Dans ce chapitre 5, nous nous servons de la distribution de probabilité des déplacements quadratiques moyens (MSD), moyenné sur le temps uniquement, des sondes pour quantifier les hétérogénéités spatiales de la dynamique dans des suspensions de microgels à l'approche de la transition vitreuse. Le comportement de ces distributions, mesurées grâce aux deux algorithmes de suivi de particules, est étudié d'abord théoriquement puis dans une solution aqueuse de glycérol, un fluide homogène purement visqueux, afin de déterminer la sensibilité de notre mesure. Le paramètre important qui se dégage de l'analyse théorique est le nombre de déplacement indépendant N_{ind} sur lequel les MSD sont évalués. Il gouverne théoriquement la forme de la distribution. En particulier, sa largeur est d'ordre $1/\sqrt{N_{\text{ind}}}$. Les mesures dans les expériences permettent de mettre en valeur l'influence des erreurs de détections sur la forme de la distribution, dans un fluide homogène. En effet, dans les expériences, quand N_{ind} est assez petits, la forme de la distribution peut être décrite par ce paramètre. Cependant, quand N_{ind} est grand, la largeur de

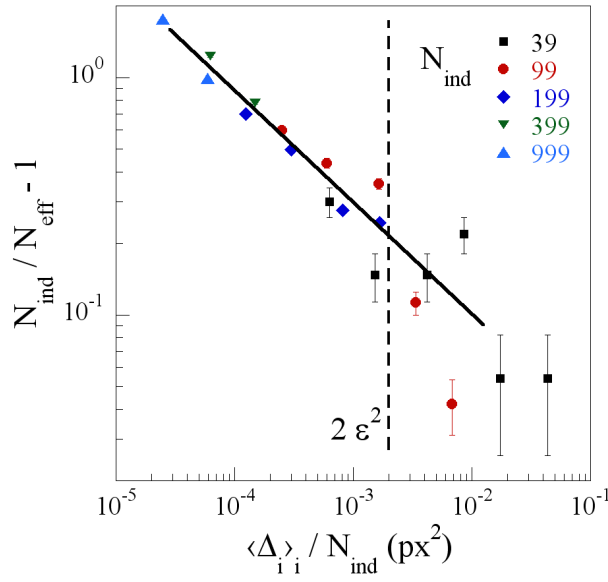


FIGURE 5.20 – Ecart entre la variance mesurée de la distribution de MSD, dans les conditions de la figure 5.19, $\langle \Delta_i \rangle_i / N_{eff}$, et la variance normalisée attendue si seule la statique finie comptait, $\langle \Delta_i \rangle_i / N_{ind}$, normalisée par $\langle \Delta_i \rangle_i / N_{ind}$ en fonction de la variance attendue de la distribution de MSD $\langle \Delta_i \rangle_i / N_{ind}$. L'écart normalisé des variances croît en loi de puissance de la variance attendue. La droite en trait plein représente la puissance $-1/2$. L'écart commence à croître quand la variance de la distribution de MSD devient plus petit que l'erreur statique $2\epsilon^2$ (droite en pointillé).

la distribution est augmentée. A N_{ind} fixé, la largeur de la distribution croît quand le rapport signal sur bruit diminue et quand le déplacement quadratique moyen des sondes diminue, ce qui nous indique que les erreurs de détections sont à l'origine de l'élargissement. C'est la raison pour laquelle nous avons construit en figure 5.9, une distribution de MSD dans un fluide homogène, dans des conditions similaires à celles des mesures dans les suspensions de microgels, afin d'estimer la sensibilité de la mesure *spécifique à ces conditions*.

Chapitre 6

Dynamique hétérogène dans une suspension de sphères molles refroidie quasi-statiquement

Dans cette section, nous nous intéressons à une suspension de sphères molles, moins déformables qu’au chapitre 5. Nous avons vu dans ce chapitre précédent que les suspensions de pNIPAm très molles présentent une dynamique spatialement hétérogène sur les temps courts. L’échantillon peut sur des temps courts être divisé en un ensemble de domaine de dynamique homogène, la distribution de dynamiques observées s’élargissant à l’approche de la transition. D’une part, il est permis de se demander ce que devient cette image quand on durcit légèrement les particules. D’autre part, il est intéressant de chercher à accéder à l’extension spatiale des domaines de dynamique homogène. Pour cela, nous avons synthétisé en collaboration avec A. Alsayed des particules plus fortement réticulées que celles utilisées au chapitre 5. Elles sont donc moins déformables, moins molles, et elles sont également imageables en vidéo-microscopie, ce qui nous permettra de résoudre spatialement la dynamique au chapitre 7. Dans un premier temps, nous étudions le comportement d’un mélange binaire décrit au chapitre 2 formé de ces particules imageables, quand la fraction volumique est changée de façon quasi-statique. Nous étudions la dynamique moyenne et les hétérogénéités de dynamique, sous la forme des distributions locales et globales des déplacements des sondes. Nous verrons que le comportement dynamique de ce mélange binaire est très similaire à celui des suspensions du chapitre 5.

6.1 Refroidissement quasi-statique d’un mélange binaire de sphères molles

La suspension que nous utilisons pour résoudre spatialement la dynamique est un mélange binaire de particules « s750 » et « S3 » (cf. Chapitre 2). Les particules de « s750 » sont fortement réticulées, de sorte qu’elles diffusent la lumière suffisamment pour être imagées par microscopie en lumière blanche. Les diamètres dépendent de la température. A 25 °C, le diamètre des particules de « s750 » mesure 0.975 μm et celui des « S3 » mesure 1.75 μm . Le mélange binaire est composé de 80% en nombre de particules « s750 » et de 20% de « S3 » (45% – 55% en volume), et possède une polydispersité formelle de $\pi_d = 27\%$, qui ne varie pas avec la température (cf. chap. 2). Il ne cristallise jamais. Comme les particules sont fortement réticulées, leur potentiel d’interaction

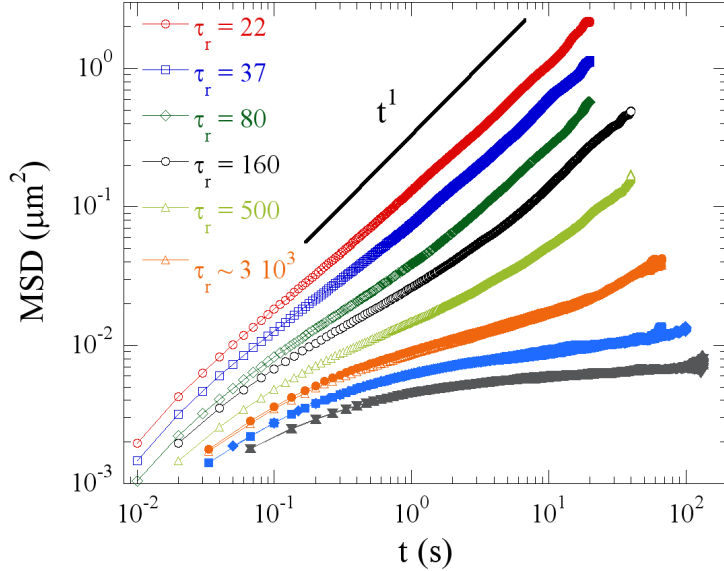


FIGURE 6.1 – Déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du lag time pour 8 températures, lors d’une diminution quasi-statique de celle-ci. T varie de degré en degré, de $T = 30^\circ\text{C}$ à $T = 23^\circ\text{C}$. Pour $T = 25, 24$ et 23°C , le MSD est mesuré deux fois à 30 min. d’intervalle, pour s’assurer de sa stationnarité. Pour ces trois températures, un glissement global de l’échantillon a été soustrait. Pour $T = 30 - 25^\circ\text{C}$, le MSD est diffusif à temps long. Pour $T = 24$ et 23°C aucun régime diffusif à temps long n’est observé sur les échelles de temps d’observation. Les temps de relaxation correspondant aux courbes exhibant un comportement linéaire à grand lag time sont indiqués.

sera un peu plus proche de celui des sphères dures qu’au chapitre précédent.

Les suspensions et les échantillons sont préparés suivant la procédure décrite au chapitre 3. On observe dans un premier temps la suspension à laquelle ont été mélangées des sondes de polystyrène. On filme la dynamique de ces sondes à la caméra CMOS. Nous étudions dans un premier temps la dynamique des sondes dans la suspension. Nous pourrions alors établir un point de comparaison avec le chapitre 5.

Nous allons étudier la dynamique d’équilibre de cette suspension avant la transition vitreuse. La fraction volumique de transition vitreuse dépend du protocole d’augmentation de la fraction volumique de la suspension. Dans le cas présent, comme nous ne souhaitons pas pousser le système hors équilibre, nous augmentons la fraction volumique, en abaissant la température, par petits incréments, en laissant au système le temps de relaxer entre ces petits incréments, de sorte que la fraction volumique est variée pendant plusieurs heures. La procédure de variation de la fraction volumique est la suivante. Partant de la température la plus haute (plus basse fraction volumique) que nous étudions ($T = 30^\circ\text{C}$ généralement), on mesure à cette température le déplacement quadratique moyen des sondes. On en déduit le temps moyen sur lequel la sonde se déplace de $\sim 1 \mu\text{m}$ (équivalent à un temps de relaxation) à la température considérée. On diminue ensuite la température d’un degré, par palier successifs de $0.2 - 0.5^\circ\text{C}$, sur une durée correspondant à quelques fois le temps de relaxation. On laisse la suspension relaxer avant de faire une nouvelle mesure de déplacement des sondes, à la nouvelle température. On itère le processus de degré en degré, afin de conserver le système dans un état d’équilibre. Quand le temps de relaxation devient très grand, on diminue la température sur 30 min. puis on mesure le MSD deux fois à 30 min. d’intervalle, pour s’assurer d’une certaine stationnarité de la suspension.

6.2 Déplacement quadratique moyen

La figure 6.1 présente le déplacement quadratique moyen ($\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}$, MSD) des sondes lors d'une trempe quasi-statique entre 30 °C et 23 °C, sur un seul et même échantillon. Le déplacement quadratique moyen décroît quand la température diminue (la fraction volumique augmente). Pour $T = 30 - 25$ °C, le MSD est diffusif à petit lag time, puis il devient sous-diffusif avant de reprendre un comportement diffusif, avec un coefficient de diffusion moindre, à grand lag time. Pour les deux plus basses températures $T = 24 - 23$ °C, aucun régime diffusif à temps long n'est observé, sur les échelles de temps d'observation. La transition vers un régime diffusif a lieu autour d'un déplacement quadratique moyen fixe, $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} \approx 0.07 \mu\text{m}^2$, quand on l'observe effectivement.

Ce comportement se comprend par l'image de « cage ». A petit lag times, la particule diffuse sans interagir fortement avec ces voisines. Elle interagit ensuite fortement avec elles, ce qui ralentit sa dynamique, puis elle finit aux grands lag time par dépasser sa ceinture de premières voisines, changer de voisines, ce qui se traduit par un comportement diffusif du MSD. Quand la fraction volumique augmente (T diminue), les interactions avec les voisines sont plus nombreuses et plus fortes, ce qui se traduit par un comportement de plus en plus élastique du MSD, dans le régime intermédiaire. Finalement, les particules ne peuvent plus passer la ceinture de premières voisines, elles sont bloquées sur le temps d'observation, ce qui se traduit par la suppression du régime de diffusion final. L'échantillon est alors dans un état bloqué, quasi-stationnaire car le MSD ne vieillit pas sur 30 min. au moins.

Mentionnons que pour les enregistrements les plus longs, aux températures où les sondes sont les plus bloquées, un glissement lent de l'échantillon se fait remarquer. La vitesse de glissement est de l'ordre de 3 nm/s, ce qui correspond aux vitesses de glissement purement mécanique de l'échantillon, que nous avons mesuré précédemment (voir chapitre 3). Ce glissement est supprimé suivant la procédure décrite en complément 7.4.

6.3 Croissance des temps de relaxation

Dans ce qui suit, on va présenter la façon dont nous désignons les différents systèmes, soit par un temps de relaxation relatif que nous définissons, soit par une fraction volumique effective. Nous montrons que ces deux façons de désigner les systèmes sont équivalentes.

Temps de relaxation relatif et viscosité relative des différentes suspensions Pour toute température pour laquelle il existe un régime diffusif à temps long, on mesure un coefficient de diffusion à temps long des sondes $D_\infty(T)$. Comme on connaît le diamètre des sondes, $d_s = 1.00 \mu\text{m}$, on peut mesurer à chaque température une viscosité relative $\eta(T)/\eta_{\text{eau}}(T)$ pour le système, donné par :

$$\eta(T)/\eta_{\text{eau}}(T) = 4 \frac{k_B T}{3\pi d_s \eta_{\text{eau}}(T) D_\infty(T)}. \quad (6.1)$$

Cette viscosité relative est aussi le rapport entre le coefficient de diffusion des sondes dans l'eau et le coefficient de diffusion à temps long $D_\infty(T)$ dans la suspension. Si on définit le temps de relaxation du système comme le temps pour qu'une particule diffuse sur un rayon de particule ($\tau(T) = d^2/D_\infty(T)$), cette viscosité relative est également un temps de relaxation relatif $\tau_r = \tau(T)/\tau_0(T) = \eta(T)/\eta_{\text{eau}}(T) = D_{\text{eau}}(T)/D_\infty(T)$ (τ_0 étant le temps de diffusion d'une particule dans l'eau).

Définition d’une fraction volumique effective en fonction de la température. Aux plus hautes températures (basses fractions volumiques), on peut faire correspondre au temps de relaxation normalisé une fraction volumique de sphères dures, suivant la démarche de Senff et al. [Senff and Richtering, 1999, 2000], déjà explicitée au chapitre 5. En bref, ils ont montré que les suspensions de pNIPAm dont la viscosité relative est plus faible qu’une valeur seuil (comprise entre $\eta_{r,max} = 10 - 100$, croissante avec le taux de réticulation des particules), on peut faire correspondre à la viscosité relative une fraction volumique effective, qui est la fraction volumique de la suspension de sphères dures qui aurait le même $\tau_r = \eta/\eta_0$, et qui fait sens¹, en utilisant la formule d’Einstein Batchelor quand $\eta_r < 2$ et une relation utilisée par Meeker et al. [1997] au delà. Comme nos particules sont assez fortement réticulées nous considérerons dans un premier temps que cette démarche est valable tant que $\eta_r < \eta_{r,max} = 50$. On estime par cette démarche une fraction volumique effective à $T = 30^\circ\text{C}$, connue à ± 0.01 près.

On estime les fractions volumiques effectives à plus basses températures en extrapolant la fraction volumique. On considère que le nombre de particule de chaque type du mélange binaire est inchangé quand on diminue la température, et que le diamètre des particules, dans la suspension concentrée, à toute température, est donné par le diamètre mesuré en régime dilué par diffusion de la lumière à cette même température. La fraction volumique à plus basse température du mélange binaire est donc extrapolée de la fraction volumique à $T = 30^\circ\text{C}$ par la relation :

$$\Phi_{eff}(T) = \Phi_{eff}(T = 30^\circ\text{C}) \frac{n_{s750} d_{s750}^3(T) + n_{S3} d_{S3}^3(T)}{n_{s750} d_{s750}^3(T = 30^\circ\text{C}) + n_{S3} d_{S3}^3(T = 30^\circ\text{C})}, \quad (6.2)$$

où d_i est le diamètre des particules de type i , et n_i leur densité numérique. Comme, entre $T = 30^\circ\text{C}$ et $T = 20^\circ\text{C}$, les variations relatives de diamètre pour les deux composants du mélange binaire sont égales (cf. chapitre 2, $d_{s750}(T)/d_{S3}(T) = \text{Cte}$), la relation 6.2 se simplifie en :

$$\Phi_{eff}(T) = \Phi_{eff}(T = 30^\circ\text{C}) \frac{d_{s750}^3(T)}{d_{s750}^3(T = 30^\circ\text{C})}. \quad (6.3)$$

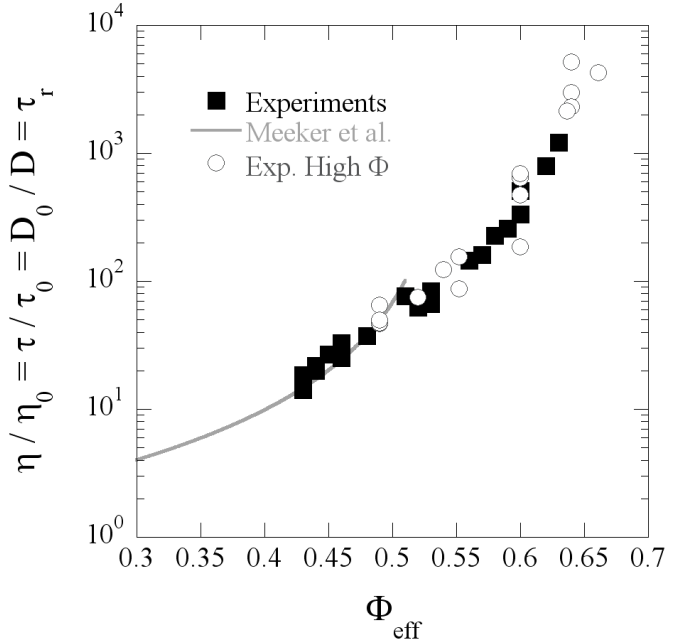
Cette fraction volumique extrapolée n’est connue en valeur absolue qu’à ± 0.02 près, du fait des incertitudes sur les diamètres des particules. Dans la suite, toutes les fractions volumiques qui seront indiquées s’entendent à cette précision près.

Équivalence entre Φ_{eff} et τ_r . Nous avons défini, pour chaque suspension que nous étudions et chaque température à laquelle cette suspension est étudiée, d’une part un temps de relaxation pour le système $\tau_r(T) = \eta(T)/\eta_{eau}(T)$ et d’autre part une fraction volumique effective $\Phi_{eff}(T)$, qui ne sont explicitement liées l’un à l’autre que pour $T = 30^\circ\text{C}$. On peut donc tracer une relation entre temps de relaxation et fraction estimée. Si les points $\Phi_{eff} - \tau_r$ à température inférieure à 30°C tombent sur une seule courbe pour toutes les suspensions que nous avons étudié, alors la fraction effective extrapolée sera un paramètre pertinent pour décrire la dynamique du système.

La viscosité relative mesurée à partir du déplacement quadratique moyen est représentée en figure 6.2. On s’assure dans un premier temps que la fraction effective que nous évaluons a bien un sens, en l’évaluant pour différents échantillons ayant des densités numériques de particules différentes. Pour chaque suspension de densité numérique différente, $\eta(T)/\eta_{eau}(T)$ en fonction de $\Phi_{eff}(T)$ tombent sur une seule et même courbe maitresse, assurant que le paramètre Φ_{eff} est pertinent pour décrire la dynamique du système. La courbe viscosité – fraction volumique

1. elle est proportionnelle à la fois à la densité numérique en particules et au volume des particules

FIGURE 6.2 – Augmentation de la viscosité relative, mesurée grâce au coefficient de diffusion des sondes à temps long, en fonction de la fraction volumique effective Φ_{eff} . Pour chaque expérience, $\Phi_{eff}(T = 30^\circ\text{C})$ est évaluée à partir de Meeker [Meeker et al., 1997] (sphères dures, —), suivant Senff [Senff and Richtering, 1999], puis $\Phi_{eff}(T)$ est évaluée à partir de l'équation 6.3. Plusieurs set d'expériences, avec des densités en particules différentes, sont étudiés (■, ○). La viscosité relative suit une courbe maitresse en fonction de Φ_{eff} , ce qui prouve la pertinence de ce paramètre. La courbe de Meeker décrit bien les données pour $0.4 < \Phi_{eff} < 0.5$. La viscosité relative, équivalente à un temps de relaxation, semble diverger vers $\Phi_{eff} \approx 0.66 - 0.70$.



évaluée pour les sphères dures par Meeker et al. [1997] ne décrit bien le système que dans le domaine $0.4 < \Phi_{eff} < 0.5$, donc essentiellement pour des suspensions à $T = 30^\circ\text{C}$, où cet accord est attendu. La viscosité relative (équivalente à un temps de relaxation relatif du système) semble diverger pour $\Phi_{eff} \approx 0.66 - 0.70$. Les temps de relaxations correspondant à différents systèmes sont indiqués en figure 6.1.

Le comportement du système que nous utilisons ici ne peut donc pas être représenté, aux grandes fractions volumiques effectives, par un système de sphères dures monodisperses (pour lequel $\Phi_g \approx 0.58$), ni même polydisperses (pour lesquelles des simulations numériques [Pusey et al., 2009] montrent une transition vitreuse au même $\Phi_g \approx 0.58$). On peut donc raisonnablement supposer que ces particules interagissent toujours comme des sphères molles et déformables, malgré un degré de réticulation important.

Nous avons montré la dynamique moyenne du système peut être représentée en fonction d'une fraction volumique effective. Dans la suite, nous ferons référence à un système par sa fraction Φ_{eff} et par son temps de relaxation $\tau_r = \eta(T)/\eta_{eau}(T) = D_{eau}(T)/D_\infty(T)$, qui sont équivalents d'après le graphique 6.2. Nous allons maintenant nous intéresser aux distributions de déplacement des sondes dans le système, quand on s'approche de la fraction volumique de transition vitreuse.

6.4 Distribution des déplacements

Nous disposons des trajectoires de différentes sondes réparties dans le système. Comme nous l'avons vu au chapitre 5, une façon de détecter l'existence d'hétérogénéités de la dynamique dans le système est d'étudier la distribution des déplacements des sondes, qui s'écarte d'une distribution gaussienne, attendue dans un fluide homogène, dans le cas d'une dynamique hétérogène. Nous utilisons la distribution des déplacements radiaux $\Delta r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$ pour caractériser le système. L'avantage de cette distribution par rapport à la distribution $p(\Delta x)$ tient

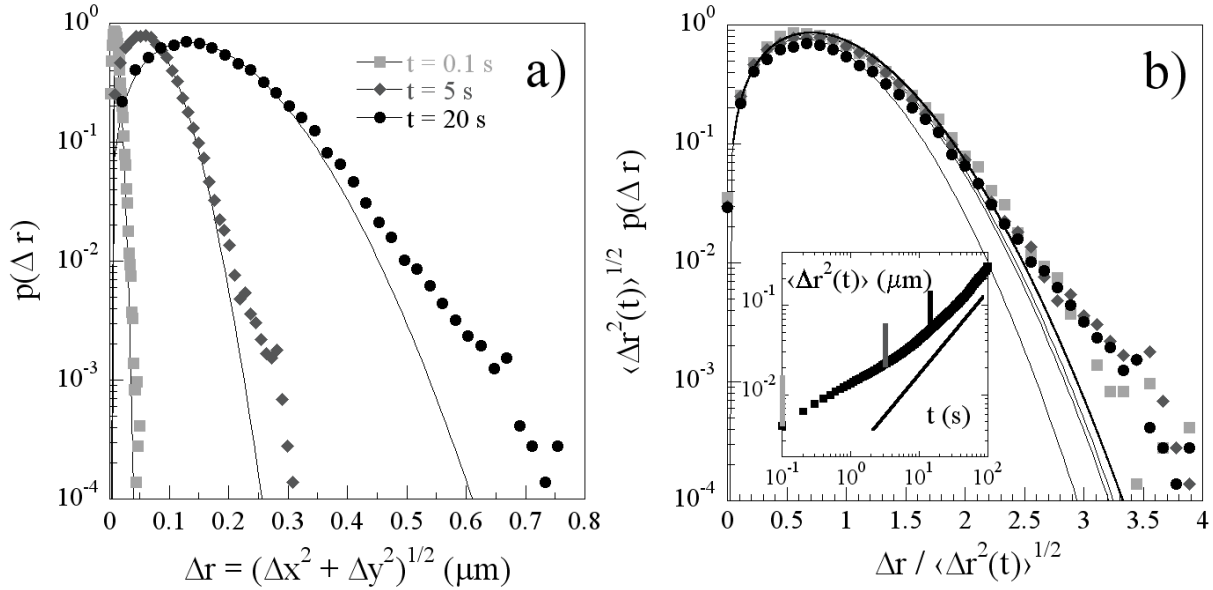


FIGURE 6.3 – Distribution des déplacements radiaux $p(\Delta r)$, $\Delta r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$, brute (a), et normalisée par le MSD des sondes (b), à $\Phi_{eff} = 0.62 \pm 0.02$, $\tau_r = 800$, pour différents lag times t . (a,b) les courbes en trait plein fines sont des ajustements par des gaussiennes aux petits déplacements. (b) La courbe en trait plein gras représente la distribution gaussienne normalisée, d'équation $p(Y) = 2Y \exp(-Y^2)$, avec $Y = \Delta r / \langle \Delta r^2(t) \rangle^{1/2}$. (Insert) Le MSD en fonction du temps dans l'état considéré, les lag times considérés sont indiqués par des barres, la droite représente le régime linéaire. (a,b) Quand t augmente, la non gaussianité des distributions de déplacements des sondes croît. Elle est maximale après le changement de pente du MSD, qui passe d'un régime sous diffusif à un régime diffusif.

au fait qu'elle ne dépend pas du choix du repère. Dans le cas d'une statistique gaussienne, si on abrège le MSD en $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} = \Delta_0(t)$, la distribution des déplacements radiaux s'écrit : $p(\Delta r) = 2\Delta r \exp(-(\Delta r)^2 / \Delta_0(t)) / \Delta_0(t)$ (voir chapitre 5).

La figure 6.3 présente la distribution des déplacements radiaux $p(\Delta r)$ dans un système pour lequel le temps de relaxation relatif τ_r est relativement élevé ($\tau_r = 800$, $\Phi_{eff} = 0.62$), pour différents lag time. Les distributions des déplacements brutes (fig. 6.3-(a)) et normalisées par le déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}$ (fig. 6.3-(b)) sont présentées. La distribution des déplacements est non gaussien à tous les lag times. La distribution peut être ajustée par une gaussienne aux petits déplacements, puis elle développe une queue large aux grands déplacements ajustée raisonnablement par une exponentielle ($p(\Delta r) \sim \Delta r \exp(-\alpha \Delta r)$). Cette phénoménologie est très proche de celle observée au chapitre 5. De façon intéressante et contrairement aux suspensions du chapitre 5, la distribution des déplacements devient un peu plus non gaussienne quand le lag time augmente. Pour le lag time correspondant au début du régime diffusif du MSD (cf. Insert de la figure 6.3-(b)), la distribution est moins proche de la gaussienne que pour les lag times précédents. Cet effet est observé à toutes les fractions volumiques considérées.

La figure 6.4 représente la distribution de déplacements radiaux pour trois températures, c'est-à-dire trois fractions volumiques, trois temps de relaxation, pour des lag times correspondant au début du régime diffusif du MSD (donné par $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} \approx 0.07 \mu m^2$). La distribution est déjà

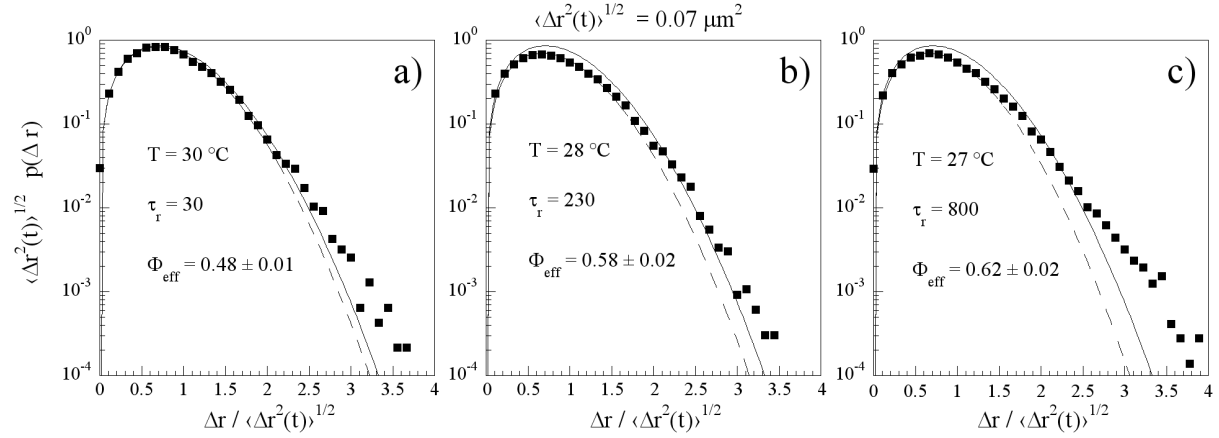


FIGURE 6.4 – Distribution des déplacements radiaux $p(\Delta r)$, normalisés par le déplacement quadratique moyen des sondes ($\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}$), pour trois temps de relaxations relatifs τ_r , quand la fraction volumique effective Φ_{eff} augmente avant la transition vitreuse. (a) $\tau_r = 30$, $\Phi_{eff} = 0.46$ (b) $\tau_r = 230$, $\Phi_{eff} = 0.58$ (c) $\tau_r = 800$, $\Phi_{eff} = 0.62$. Le lag time pour lequel les déplacements sont calculés est choisi tel que $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} = 0.07 \mu m^2$, ce qui correspond au début du comportement diffusif à temps long des sondes. Les lignes en trait plein représentent une distribution gaussienne des déplacements radiaux. L'accord entre la distribution mesurée et la gaussienne attendue pour une dynamique homogène, de faible qualité dès $\tau_r = 30$, devient de plus en plus mauvais quand Φ_{eff} (donc τ_r) augmente. En trait pointillé, on indique l'ajustement des distributions par des gaussiennes aux petits déplacements. Quand τ_r augmente une queue de grands déplacements surabondants se développe.

légèrement non gaussienne à petite fraction effective. La distribution des déplacements radiaux s'écarte de plus en plus de la gaussienne quand Φ_{eff} augmente. Une queue large se développe à grands déplacements à mesure que le temps de relaxation augmente avec la fraction volumique. Nous mettons ainsi en évidence une dynamique de plus en plus hétérogène dans ce système à mesure que la fraction volumique augmente.

6.5 Distribution individuelle des déplacements, hétérogénéités de la dynamique

La figure 6.5 présente les distributions *individuelles* des déplacements radiaux $p_i(\Delta r, t)$ des sondes, dans un système dont la température est telle que $\tau_r = 500$, $\Phi_{eff} = 0.61$. En figure 6.5-a), on montre le MSD des sondes dans cette situation. Le système est étudié sur des échelles de temps différents. On fait trois films avec des fréquences d'enregistrement différentes, pour des temps d'enregistrements totaux différents, afin d'étudier la dynamique sur plusieurs ordres de grandeur en temps. La figure 6.5-b) présente les distributions individuelles de déplacements radiaux de différentes sondes pour un lag time faible de $t = 0.07$ s. Les distributions de déplacements sont toutes gaussiennes (aux incertitudes de mesure près). Les largeurs des gaussiennes, qui ne sont autres que les MSD individuels des sondes, sont distribuées de façon assez resserrée, indiquant que pour ces petits lag times la dynamique est peu hétérogène spatialement. La figure 6.5-c) montre les distributions individuelles de déplacements radiaux pour un lag time correspondant au début

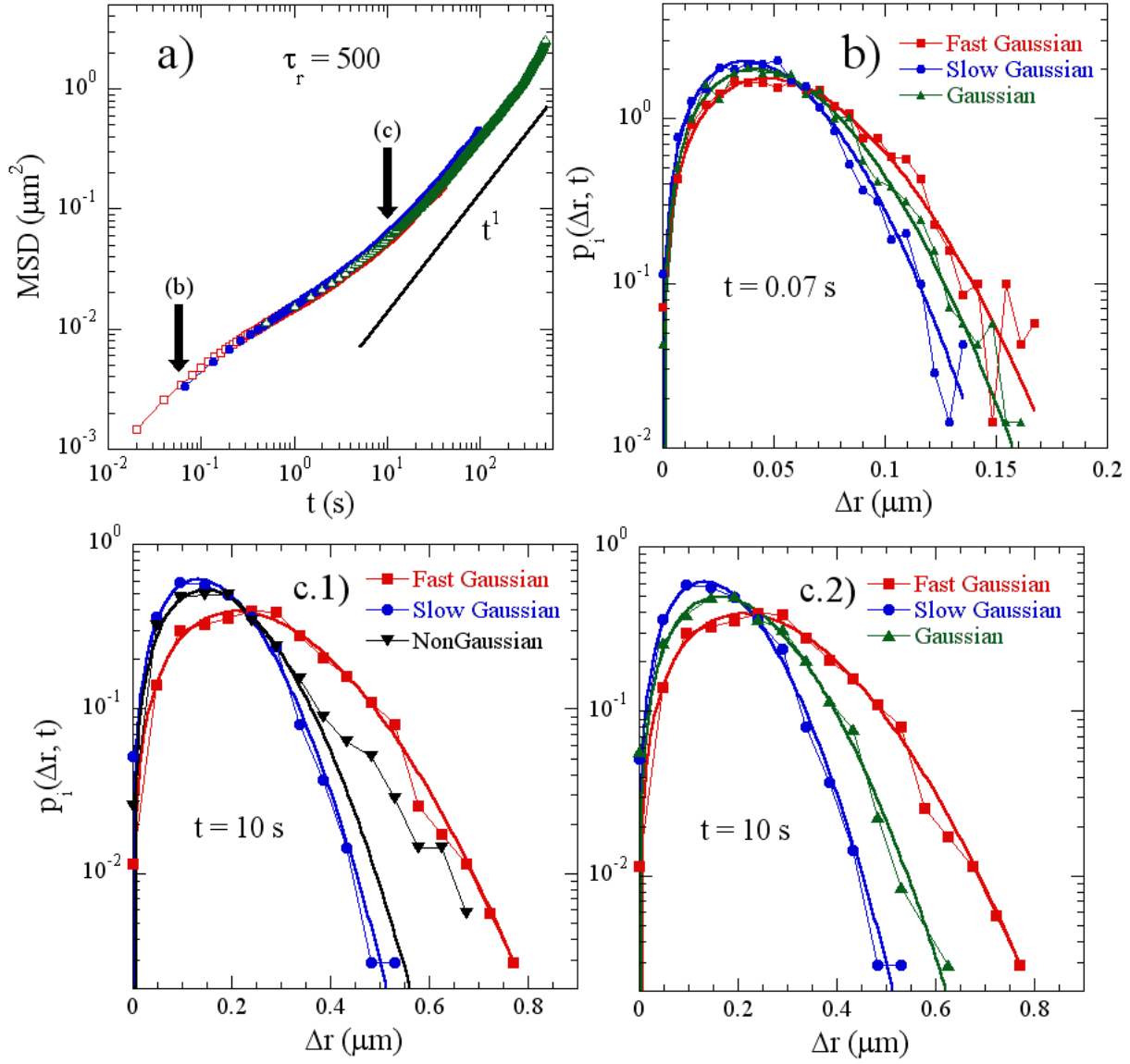


FIGURE 6.5 – (a) Déplacement quadratique moyen en fonction du lag time du système présenté dans cette figure. Son temps de relaxation relatif est de $\tau_r = 500$, $\Phi_{eff} = 0.61$. La dynamique est mesurée sur différents temps d'enregistrement, ce qui permet d'étudier la dynamique sur plusieurs décades. (b) Les distributions individuelles de déplacements radiaux des sondes $p_i(\Delta r, t)$ à petits lag times (ici $t = 0.07$ s) sont toutes gaussiennes. La variance des largeurs des gaussiennes, qui ne sont autres que les déplacements quadratiques moyens individuelles $\langle \Delta r_i(t) \rangle_t$, est faible. (c) Distributions individuelles de déplacements radiaux des sondes à grand lag time (ici $t = 10$ s), pour le temps d'enregistrement le plus long (courbe \triangle de (a)). La majorité des distributions individuelles sont gaussiennes (c.1-c.2). Cependant une petite partie des sondes ($\sim 15\%$) possède une distribution individuelle de déplacement non gaussienne (c.1). Les sondes les plus rapides et les plus lentes présentent des dynamiques gaussiennes, les sondes non gaussiennes ont une distribution individuelle de déplacement intermédiaire. La proportion de sondes non gaussiennes croît quand t croît, entre $t = 0.07$ s et $t = 10$ s (elle est par exemple de 8% pour $t = 1$ s). A t fixé, quand on augmente le temps d'enregistrement, la proportion de sondes non gaussiennes est stable. On observe cependant une augmentation de cette proportion (de quelques pour cents) pour $t = 10$ s, quand le temps d'enregistrement augmente (courbes \bullet vs \triangle de (a)), mais qui n'est pas significative étant donné la taille des échantillons considérés.

du régime diffusif à temps long ($t = 10$ s). Dans ce cas, la majorité des distributions individuels de déplacements sont gaussiennes comme présentées en figure 6.5-c.2). Il existe cependant une proportion faible mais significative de sondes présentant des distributions non gaussiennes (pour $t = 10$ s, cette proportion est de $\sim 15\%$), comme présenté en figure 6.5-c.1) . Les sondes non gaussiennes ne sont ni les sondes les plus lentes, ni les sondes les plus rapides. Ce sont des sondes à la dynamique intermédiaire entre les sondes les plus lentes et les sondes les plus rapides. Par contre, comme présenté en figure 6.5-c.2) toutes les sondes dont la dynamique est intermédiaire ne présentent pas de distribution non gaussienne. Sans que ce soit une généralité, certaines des sondes présentant une distribution individuelle de déplacement non gaussienne ont un mouvement important par rapport au plan focal de l'objectif. La proportion de sondes non gaussiennes croît quand t croît, entre $t = 0.07$ s et $t = 10$ s, elle est par exemple de 8% pour $t = 1$ s. Comme la détermination du caractère gaussien ou non se fait par inspection de la distribution de déplacement, où l'on sépare les distributions en trois groupes, gaussienne, non-gaussienne et ambiguë (quand il est difficile de conclure), ces proportions ne sont connues qu'à quelques pour cents près. A t fixé, la proportion de sondes qui présentent une distribution de déplacement non gaussienne ne varie pas significativement avec le temps d'enregistrement. Elle semble augmenter pour $t = 10$ s, mais cette augmentation est trop petite pour être significative. Le comportement à $\tau_r = 800$ a également été étudié, qui donne des résultats complètement similaires.

La figure 6.6 présente les trajectoires des particules dont les distributions des déplacements sont présentées en figure 6.5-c), dans le cas de l'enregistrement le plus long. La trajectoire n'est pas une donnée qui permet de prédire facilement la forme de la distribution de déplacement. Le seul élément légèrement prédictif est la densité de points dans l'espace. Pour les particules les plus rapides, les positions de la particules sont répartis uniformément mais relativement peu densément dans l'espace (courbe « Fast Gaussian »), alors que pour les particules les plus lentes, les points sont répartis relativement plus densément dans l'espace (courbe « Slow Gaussian »). Les particules présentant des distributions de déplacement non gaussiennes ont généralement une géométrie des positions mêlés de zones denses en positions et de zones moins denses. Pour espérer donner un pouvoir prédictif aux trajectoires, il faut différencier ces zones d'une façon rigoureuse et efficace. L'utilisation des distributions de déplacement est beaucoup plus simple et directe.

Dans les suspensions à l'approche de la transition vitreuse, le comportement individuel des sondes dans le mélange binaire, étudié sur des échelles de temps similaires et légèrement plus grandes que dans les suspensions étudiées au chapitre 5, présente un comportement fortement analogue. Dans la plupart des cas, une sonde possède une distribution individuelle de déplacement gaussienne. Ces distributions ont des largeurs qui varient de sondes à sondes, ce qui induit des distributions globales non gaussienne. L'image que nous avons développé au chapitre 5 (chaque sonde explore un environnement dynamique local homogène, il existe une distribution spatiale d'environnements dynamiques locaux) a de grandes chances de rester juste. La différence majeure ici est l'existence d'une portion significative des sondes qui présente une distribution de déplacement non gaussienne, quand le lag time est grand. La figure 6.5-c.1) nous permet de proposer une interprétation de l'existence de ces sondes dans le cadre de notre vision des choses. Les sondes non gaussiennes ont une distribution de déplacements qui fait le pont entre les distributions les plus larges et les distributions les plus resserrées. On peut donc supposer que ces particules explorent pendant le temps du film plus d'un environnement dynamique local. Sur la durée de l'expérience (ici cette échelle de temps peut aller jusqu'à 500 s), une partie des sondes explore plusieurs environnements dynamiques locaux. Cette supposition est supportée par l'ins-

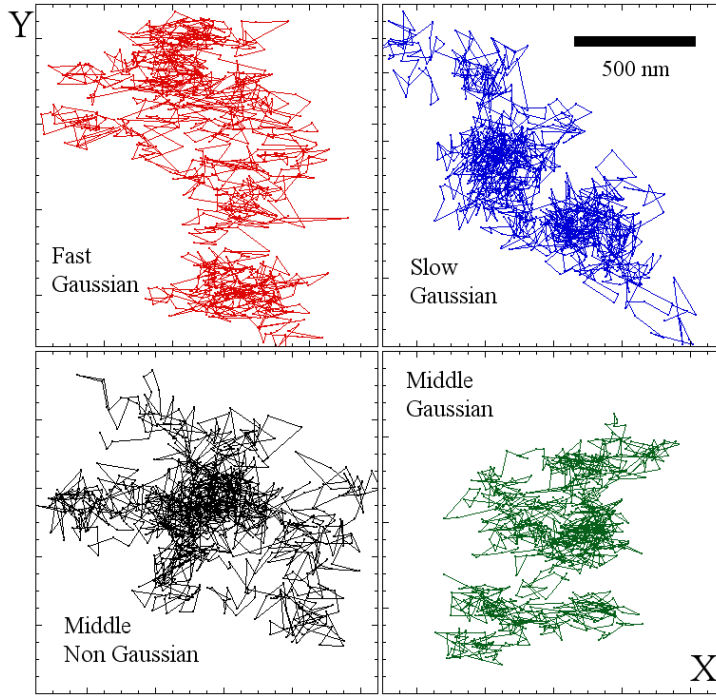


FIGURE 6.6 – Trajectoires typiques des sondes dont les distributions individuelles sont présentées en figure 6.5-c). La barre indique l'échelle de taille commune aux quatre trajectoires. Les trajectoires ont des étendues variables mais peu différentes les unes des autres. $t = 10$ s correspond à un déplacement long de 20 segments élémentaires. Les densités de points sont plus grandes dans les trajectoires des sondes perçues plus lentes à travers la distribution de déplacement à $t = 10$ s. Les trajectoires des particules aux distributions de déplacements non gaussiennes présentent une topologie mêlée, avec une partie où les points sont peu denses et une partie où ils sont densément distribué.

pection des trajectoires des sondes, en figure 6.6, qui présentent des caractéristiques à la fois des trajectoires les plus rapides et les plus lentes. Si cette image d'exploration d'environnement est exacte, la proportion devrait augmenter avec le temps d'enregistrement. Nous ne mesurons pas d'augmentation significative de la proportion de particules non gaussiennes pour $t = 10$ s, pour des temps d'enregistrement inférieurs à 500 s, mais notre incertitude sur cette proportion est relativement grande, ce qui ne permet aucune conclusion définitive.

6.6 Conclusion

En conclusion, nous pouvons estimer que le mélange binaire de sphères molles étudié dans cette partie présente un comportement qualitativement très similaire au comportement du mélange de sphères ultramolles étudié au chapitre 5. Dans le mélange binaire, où le potentiel d'interaction entre microgels est plus « dur » que précédemment, on observe un ralentissement de la dynamique, une distribution des déplacements non gaussiennes, et une dynamique hétérogène spatialement. La dépendance en lag time t du MSD est légèrement différente, probablement du fait des différences de potentiel d'interaction. Il existe également une portion de sondes qui

sont capables d'explorer plusieurs environnements dynamiques locaux, ce qui suggère que soit le temps de vie des environnements soit leur extension spatiale est plus faible que dans les sphères ultramolles.

Chapitre 7

Corrélations spatiales de la dynamique dans une suspension de sphères molles refroidie quasi-statiquement

Dans cette section, nous nous intéressons à la suspension de sphères molles décrite au chapitre 6. Nous avons montré aux chapitres 5 et 6 que les suspensions de sphères molles et très molles présentent une dynamique hétérogène spatialement sur les temps courts. Le comportement des deux suspensions était similaire, que l'on peut comprendre en se représentant l'échantillon comme un ensemble de domaines dans laquelle la dynamique est homogène, la distribution de dynamiques observées s'élargissant quand on s'approche de la transition vitreuse, et même dans le verre. Nous souhaitons à présent mesurer l'extension spatiale de ces domaines. Les particules que nous utilisons au chapitre 5 sont très molles et très peu réticulées, donc transparentes, on ne peut donc pas les imager. Le mélange binaire présenté au chapitre 6 est lui formé de 80% en nombre de particules imageables. Dans cette section, nous utilisons ces particules imageables pour résoudre la dynamique de tous les constituants. Nous serons alors capables de mesurer les corrélations spatiales de la dynamique, qui nous donnerons une idée de la taille des domaines.

Ces corrélations ont un intérêt particulier dans la compréhension de la transition vitreuse. En effet, l'hypothèse a été émise que la transition vitreuse est une transition de phase dynamique. Une transition de phase peut être décrite par l'évolution d'un paramètre d'ordre en fonction d'un paramètre de contrôle (pour la transition liquide-cristal, le paramètre de contrôle est la température, le paramètre d'ordre est la densité du système). La transition est définie par une variation brusque du paramètre d'ordre quand le paramètre de contrôle passe un seuil. A l'approche de la transition, l'échelle de taille des fluctuations spatiales du paramètre d'ordre divergent (la fonction de corrélation spatiale de la densité décroît sur une longueur qui diverge à l'approche de la température de transition pour la transition liquide-cristal). Par analogie avec les transitions de phases habituelles, dans le cas de la transition vitreuse, un bon candidat au statut de paramètre d'ordre serait une quantité mesurant la dynamique du système, comme par exemple le temps de relaxation structural du système, car la dynamique du système varie brusquement à l'approche de la transition [Hedges et al., 2009]. Si la transition vitreuse peut être décrite par une transition de phase dynamique, la longueur de corrélation spatiale de cette quantité dynamique devrait diverger à l'approche de la température de transition vitreuse. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études numériques [Berthier, 2004, Berthier et al., 2011, Chandler et al., 2006, Das-

gupta et al., 1991, Donati et al., 2002, Lacevic et al., 2003, Parsaeian and Castillo, 2008, Vogel and Glotzer, 2004] et quelques études expérimentales [Abate and Durian, 2007, Ballesta et al., 2008, Berthier et al., 2005, Duri and Cipelletti, 2006, Lechenault et al., 2008b, Narumi et al., 2011, Nordstrom et al., 2011, Sessoms et al., 2009, Weeks et al., 2007] se sont attachées à mesurer les corrélations spatiales de la dynamique dans des verres modèles, notamment colloïdaux. Les quelques études expérimentales dont nous disposons donnent des résultats partiels. Des mesures indirectes, utilisant l’amplitude des fluctuations temporelles de la dynamique, ont mis en évidence la possibilité d’une croissance des longueurs de corrélation [Berthier et al., 2005]. Les mesures directes des corrélations spatiales de la dynamique sont difficiles à mettre en œuvre [Berthier et al., 2011, Cipelletti and Weeks, 2011]. Deux types d’expériences ont tenté de mesurer les longueurs de corrélations dans des suspensions colloïdales à l’approche de la transition. Weeks et ses collaborateurs mesurent les trajectoires de colloïdes sphères dures par microscopie confocale, et mettent en évidence une longueur de corrélation qui croît de 1 à 10 tailles de particules quand on approche la fraction volumique de transition vitreuse [Narumi et al., 2011, Weeks et al., 2007]. Sessoms *et al.* [Sessoms et al., 2009] mesurent les corrélations spatiales de la dynamique en utilisant la diffusion dynamique résolue en espace et en temps, sur des échelles de tailles bien plus grande que ce que permet la microscopie, dans des systèmes de sphères molles de pNIPAm. Ils mesurent des longueurs de corrélations de la dynamique croissant jusqu’à la taille de l’échantillon à l’approche de la transition vitreuse, de plusieurs ordres de grandeur plus grandes que ce qui est mesuré en microscopie confocale. Ces résultats appellent plus d’expériences.

7.1 Corrélation d’images

Pour résoudre spatialement la dynamique du système, nous avons besoin de connaître la dynamique de toutes les particules. La première façon de faire cela serait de faire un suivi de particule de toutes les particules de pNIPAm. Cependant, nous imageons un système tridimensionnel en microscopie optique classique, une technique bidimensionnelle. Nous ne pouvons donc imager qu’une « couche » de particules dans l’échantillon. Les particules se déplaçant en trois dimensions, on ne peut en suivre qu’une petite partie sur une distance au moins de l’ordre du rayon. Nous préférons donc utiliser une autre méthode. Nous mesurons les corrélations d’intensité entre image. Quand aucune des particules ne s’est déplacée significativement, à petit lag time, la corrélation entre deux images sera quasiment égale à 1. Quand les particules se sont toutes déplacées sur une distance significative par rapport à leur diamètre, les deux images sont très différentes et la corrélation entre les deux images sera nulle en moyenne. Les corrélations d’images de vidéo microscopie permettent donc de mesurer la dynamique des particules, pour des déplacements de l’ordre de leur diamètre. Ceci a été récemment exploité pour mesurer la dynamique de systèmes colloïdaux et biologiques [Cerbino and Trappe, 2008, Nordstrom et al., 2011, Wilson et al., 2011]. Il existe de nombreuses façons de corréler des images, nous allons présenter la mesure que nous utilisons.

Le protocole expérimental est le suivant. Nous préparons des suspensions du mélange binaire auquel est mélangé des sondes de polystyrène en proportion très diluées ($\Phi_{sonde} = 5 \cdot 10^{-4}$). Sur le microscope à l’objectif $\times 100$, en contrôlant la température avec le réchauffeur d’objectif, on diminue de façon quasi-statique la température de l’échantillon. On mesure à chaque palier de 1°C le MSD des sondes à la caméra CMOS, afin de nous positionner dans le diagramme de la figure 6.2, et mesurer la fraction volumique effective et le temps de relaxation relatif défini au

chapitre 6. Nous mesurons ensuite à la camera CCD le mouvement des particules de pNIPAm, dans une zone de l'échantillon où aucune sonde de PS n'est visible. De telles zones existent car la densité de sondes est très faible. Nous recueillons ainsi des films qui sont analysés par la procédure décrite ci-après.

7.1.1 Corrélation résolue en temps

L'analyse que nous faisons des données a été déjà appliquée à des suspensions de pNIPAm sous écoulement par Nordstrom *et al.* [Nordstrom et al., 2011]. Une image est un ensemble de pixels $I_i(t')$, où i est l'indice bidimensionnel de la position du pixel et t' est la position temporelle de l'image dans le film. Nous considérons des images carrées, de longueur L par simplicité. On note $\delta I_i(t') = I_i(t') - \langle I_i(t') \rangle_i$, où $\langle \cdot \rangle_i$ est une moyenne sur toute l'image. Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux corrélations d'images résolues en temps mais pas en espace. La corrélation d'image résolue en temps que nous calculons est la suivante :

$$C(t, t') = \frac{\langle \delta I_i(t + t') \delta I_i(t') \rangle_i}{\sqrt{\langle \delta I_i^2(t + t') \rangle_i \langle \delta I_i^2(t') \rangle_i}}. \quad (7.1)$$

Elle est très similaire à la corrélation utilisée par Nordstrom [Nordstrom et al., 2011], au terme $\langle \delta I_i^2(t + t') \rangle_i$ près dans le dénominateur, qui vaut $\langle \delta I_i^2(t') \rangle_i$ chez Nordstrom. Nous utilisons ce terme pour prendre en compte les effets d'une illumination moyenne fluctuante, ce qui peut être le cas pour notre caméra CCD.

Quand $t = 0$, $C(t = 0, t') = 1$, la corrélation est égale à 1. Quand $t \rightarrow +\infty$, les particules sont positionnées de façon indépendantes, donc les patterns d'intensité $I_i(t + t')$ et $I_i(t')$ sont indépendants l'un de l'autre. Dans ce cas, si la taille de l'image est infinie, $\langle \delta I_i(t + t') \delta I_i(t') \rangle_i = \langle \delta I_i(t + t') \rangle_i \langle \delta I_i(t') \rangle_i$. Comme $\langle \delta I_i(t + t') \rangle_i = 0$, la corrélation instantanée va tendre vers $C(t \rightarrow +\infty, t') = 0$. La taille de l'image étant finie, la moyenne du produit n'est pas à chaque instant exactement égale au produit des moyennes, et en $t \rightarrow +\infty$, $C(t \rightarrow +\infty, t') = \epsilon(t')$, où $\epsilon(t')$ est un petit reste fluctuant autour de 0. Entre 0 et $+\infty$, $C(t, t')$ va décroître globalement, mais rien n'assure que cette décroissance globale est monotone.

De manière générale, $C(t, t')$ à un t donné est une variable fluctuante autour de sa moyenne temporelle $Q(t) = \langle C(t, t') \rangle_{t'}$ quand t' varie. Nous allons analyser les propriétés de la moyenne et des fluctuations de $C(t, t')$ pertinentes pour les mesures que nous souhaitons effectuer.

7.1.2 Corrélation moyenne

Concentrons nous d'abord sur la valeur moyenne de la quantité $C(t, t')$. On la note $Q(t) = \langle C(t, t') \rangle_{t'}$. Quand $t = 0$, on a de manière évidente $Q(t = 0) = 1$. Quand $t \rightarrow +\infty$, On a $C(t \rightarrow +\infty, t') = \langle \epsilon(t') \rangle_{t'}$, avec ϵ une petite quantité fluctuant autour de 0. On s'attend à ce que $\sqrt{\langle \epsilon(t') \rangle_{t'}^2} \sim \sqrt{\epsilon^2}/t_{rec}$, avec t_{rec} la durée du film. Si le nombre d'image dans le film est grand, on peut raisonnablement estimer que $Q(+\infty) = 0$. La fonction de corrélation Q décroît entre 1 et 0. Nous allons dans cette section relier $Q(t)$ au déplacement quadratique moyen des particules, d'un point de vue théorique, et nous montrerons que cette relation permet d'exprimer Q en fonction du déplacement quadratique moyen des sondes dans une suspension de microgels.

Lien entre $Q(t)$ et les déplacements des sondes

Pour comprendre ce que cette fonction représente, il faut faire un petit modèle de l'image. On suppose que chaque particule de microgel visible crée sur l'image un profil d'intensité *qui ne dépend pas* de la particule. Cette approximation est forte car *a priori* le profil d'intensité dépend de la distance au plan focal. On note $\delta\tilde{I}^{part}(q)$ la transformée de Fourier de ce profil, dont on a soustrait la moyenne sur toute l'image. On suppose que les profils d'intensité des différentes particules s'additionnent, donc qu'il n'y a pas d'interférence entre les intensités diffusées par différentes particules, soit que la lumière d'éclairage est incohérente. On suppose enfin que l'intensité du fond est uniforme. Un calcul effectué en complément 7.5 permet de montrer que $Q(t)$ s'exprime sous ces hypothèses comme :

$$Q(t) \sim \sum_q |\delta\tilde{I}^{part}(q)|^2 \left\langle \sum_{k,l} \exp(-iq(r_k(t+t') - r_l(t'))) \right\rangle_{t'}. \quad (7.2)$$

Cette expression fait intervenir la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la densité ($\delta\rho(q, t')$), aussi appelée fonction de diffusion intermédiaire [Berne and Pecora, 2000] :

$$F(q, t) = \left\langle \sum_{k,l} \exp(-iq(r_k(t+t') - r_l(t'))) \right\rangle_{t'} = \langle \delta\rho(q, t+t') \delta\rho(q, t') \rangle_{t'}, \quad (7.3)$$

qui mesure la dynamique dans le système. Elle décroît monotonement de $\langle \delta\rho^2(q, t') \rangle_{t'}$ à 0 dans un système ergodique, sur un temps caractéristique t qui est tel que $\langle \Delta r^2(t) \rangle q^2 \sim 1$, donc qui correspond à un déplacement typique d'ordre q^{-1} . La fonction Q décroît donc de façon *monotone* entre 1 et 0. Pour comprendre le temps caractéristique de la décroissance de Q , il faut encore faire un effort et quelques approximations supplémentaires.

La première de ces approximations est de supposer que le profil d'intensité des particules est gaussien, de largeur a , qui correspond typiquement à un demi-rayon de la particule de microgel. Un calcul d'intégrale explicité en complément 7.5 permet alors de dériver l'expression suivante pour $Q(t)$:

$$Q(t) \sim \sum_{k,l} \left\langle \exp\left(-\frac{(r_k(t+t') - r_l(t'))^2}{4a^2}\right) \right\rangle_{t'} \approx \sum_k \left\langle \exp\left(-\frac{\Delta r_k^2(t, t')}{4a^2}\right) \right\rangle_{t'}. \quad (7.4)$$

Cette fonction est similaire à la fonction de diffusion intermédiaire (elle a déjà été rencontré dans d'autres contextes [Lechenault, 2007]), pour un nombre d'onde $q \sim a^{-1}$. Le temps caractéristique de la décroissance de $Q(t)$ dans un système ergodique correspond donc au temps typique pour qu'une particule se déplace sur une distance de l'ordre de a , donc de son rayon. Ce temps est donc le temps de relaxation structural du système. La fonction de corrélation Q et par extension $C(t, t')$, permettent donc de sonder la dynamique du système sur l'échelle de son temps de relaxation structural.

La dernière approximation que l'on peut faire est de supposer que les déplacements des sondes sont gaussienement distribués et indépendants. Dans le cas de suspensions colloïdales concentrées, une telle approximation est *très* osée. Dans ce cas un troisième calcul explicité en complément 7.5 permet d'exprimer $Q(t)$ en fonction du déplacement quadratique moyen des particules de microgels par la formule :

$$Q(t) = \frac{1}{1 + \langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} / (4a^2)}. \quad (7.5)$$

Dans les cas que nous considérerons, les déplacements sont corrélés et distribués de façon non gaussienne. Nous verrons que cette expression peut néanmoins être utile.

Enfin, il y a deux sources d'erreur dans la mesure de C , qui proviennent de la caméra. La première est le bruit électrique de détection de la caméra, qui induit un bruit aléatoire de moyenne nulle, non corrélé en espace et en temps, sur l'intensité. La seconde source d'erreur est l'existence de taches de poussière sur la caméra, qui couvrent une petite fraction des pixels. On montre en complément 7.5 que ces sources d'erreur ajoute une ligne de base B à la corrélation vers laquelle elle décroît quand $t \rightarrow +\infty$, du fait des tâches, et un facteur de réduction A qui fait que la corrélation ne tend pas vers 1 en 0, du fait du bruit électrique de la caméra. On exprime alors la fonction de corrélation $C_m(t, t')$ mesurée en fonction de la fonction de corrélation idéale $C_e(t, t')$, dont la moyenne temporelle est donnée en équation 7.5, pour $t \neq 0$ comme :

$$C_m(t, t') = AC_e(t, t') + B. \quad (7.6)$$

On peut limiter ces deux effets en utilisant une portion de la caméra où les spots sont peu nombreux et en filtrant les images afin de réduire le bruit électrique.

Nous allons tester sans plus attendre l'équation 7.5 dans une suspension de microgels modérément concentrée.

Une mesure de $Q(t)$

La figure 7.1 montre la fonction de corrélation $Q(t)$ mesurée dans une suspension de notre mélange binaire, à haute température ($T = 30^\circ\text{C}$), pour une fraction volumique relativement faible ($\Phi_{\text{eff}} = 0.49 \pm 0.01$, $\tau_r = 70$). Le film a été filtré pour homogénéiser l'intensité du fond et réduire l'effet du bruit électrique de la caméra (voir compléments 7.4 pour détails). Le déplacement quadratique moyen de sondes dans le même échantillon est présenté en insert. La corrélation décroît en fonction du temps vers une ligne de base proche de 0 mais non nulle à cause des tâches, qui sont trop denses sur notre caméra CCD pour pouvoir être totalement évitées. On a tracé sur le même graphique l'expression 7.5, qui prédit la forme de Q en fonction du MSD des particules, en utilisant comme succédané le MSD de *sondes* dans le système, introduites en faible fraction volumique afin de pouvoir mesurer simultanément la dynamique à travers leur MSD et la fonction $Q(t)$. Étant donné le nombre d'approximation qui conduit à l'expression 7.5, l'accord, en ne laissant qu'un paramètre ajustable, est excellent. Cela indique que Q est une bonne variable pour mesurer la dynamique dans le système et suggère que la dynamique des sondes de latex dans ce système est très proche de la dynamique des particules.

L'ajustement 7.5 permet de déterminer l'échelle de taille de déplacement $4a^4$ sur laquelle la corrélation décroît, de l'ordre de 150 nm. Elle atteint la valeur $Q = 0.3$ pour des déplacements moyens de 200 nm, soit environ un demi-rayon de la particule moyenne de la suspension. Enfin, la corrélation rejoint la ligne de base quand le MSD atteint $1 \mu\text{m}^2$, soit quand les particules se sont déplacées d'une distance équivalent à leur diamètre. La corrélation sonde donc bien la dynamique de relaxation du système, entendue comme le changement de position des particules dans la structure de la suspension.

Nous avons montré en figure 6.3 que les distributions des déplacements des sondes s'écartent le plus de la gaussienne pour des lag times correspondant au début du régime linéaire à temps long du MSD ($\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} \approx 0.07 \mu\text{m}^2$). Ces lag times correspondent à $Q(t) \approx 0.25$, en utilisant l'ajustement effectué en figure 7.1¹. On peut s'attendre à ce que toute manifestation d'une

1. C'est justement pour des Q de cet ordre que l'accord entre l'ajustement utilisant le MSD (équation 7.5),

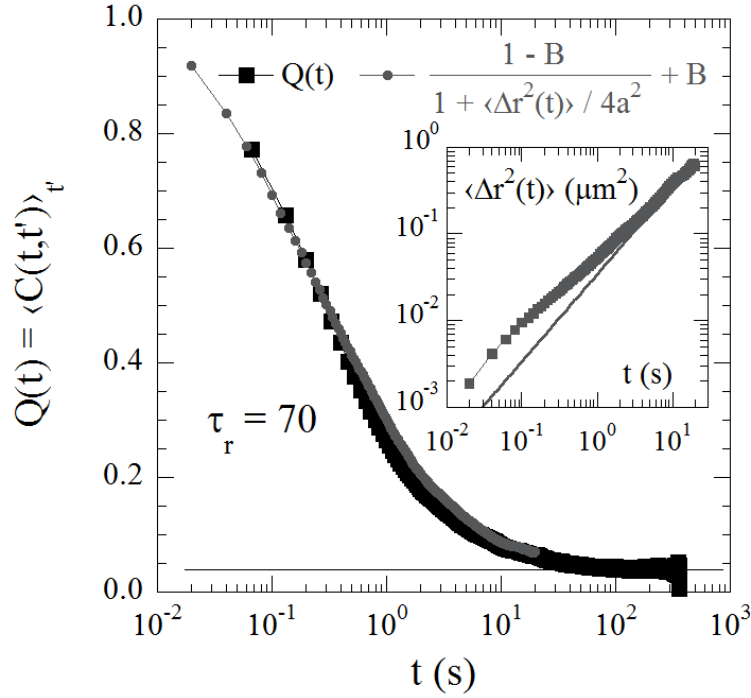


FIGURE 7.1 – Fonction de corrélation moyenne $Q(t)$ (■) en fonction du lag time, mesurée dans un mélange binaire de pNIPAm relativement dilué ($\tau_r \approx 70$). La fonction de corrélation décroît en fonction du lag time, vers une ligne de base non nulle ($B = 0.04$, indiquée en trait plein) à cause d’une tâche sur la caméra. On a filtré les images pour limiter l’effet du bruit électrique de la caméra. (●) La formule 7.5 calculée en utilisant le MSD des sondes permet de relier celui-ci à Q . L’accord entre Q mesuré (■) et attendu d’après éq. 7.5 (●), obtenu en n’ajustant qu’un seul paramètre, $4a^2 = 0.02 \mu\text{m}^2$, est excellent. Le bruit électrique de la caméra est suffisamment filtré pour ne jouer aucun rôle. (Insert) Le MSD correspondant pour des sondes dans le même échantillon. La ligne en trait plein représente le comportement linéaire

dynamique hétérogène soit magnifié dans cette zone de valeurs de Q , où les distributions de déplacements ont une non-gaussianité maximale.

Nous avons déterminé que $Q(t)$, moyenne temporelle de $C(t, t')$, est une fonction de corrélation qui permet de mesurer la dynamique moyenne des particules dans notre système. Qu’en est-il à présent des fluctuations temporelles de C ?

7.1.3 Variance temporelle des corrélations, Susceptibilité

D’un point de vue théorique [Berthier et al., 2011], si l’on dispose d’une fonction de corrélation résolue en temps, qui somme la dynamique de l’ensemble des particules, comme $C(t, t')$, la variance de cette variable, $\chi = \langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle$ peut être reliée aux corrélations spatiales de la dynamique. En effet, si $C(t, t')$ peut s’écrire sous la forme $C(t, t') = \langle C_i(t, t') \rangle_i$, où $C_i(t, t')$ est une mesure de la dynamique locale, dont nous expliciterons la forme exacte possible en section

établie en supposant les distributions de déplacements gaussiennes et la corrélation mesurée est le moins bon.

7.1.4, on peut définir une fonction de corrélation spatiale de la dynamique G_4 , définie par :

$$G_4(r, t) = \langle C_{i+r}(t, t') C_i(t, t') \rangle_{i, t'} - \langle C_i(t, t') \rangle_{i, t'}^2. \quad (7.7)$$

Cette fonction est appelée fonction de corrélation à 4 points car elle corrèle 4 points de l'espace temps $((t', i), (t', i + r), (t, i), (t, i + r))$. Si la dynamique est corrélée dans le système sous investigation, avec une longueur de corrélation $\xi_4(t)$, alors G_4 se met sous la forme $G_4(r, t) \sim e^{-r/\xi_4(t)}/r^p$ (p est un exposant qui dépend du système). Or, la variance normalisée de la quantité moyennée spatialement $C(t, t')$ est reliée à G_4 par :

$$\chi_4(t) = N \langle C^2(t, t') \rangle - \langle C(t, t') \rangle^2 = \int d^d r G_4(r, t), \quad (7.8)$$

où d est la dimension du système et N le nombre de particules dans le système. Par un simple argument dimensionnel, il vient que $\chi_4(t) \sim \xi_4^{d-p}(t)$. La fonction $\chi_4(t)$ et son évolution en fonction de la fraction volumique doivent donc théoriquement indiquer l'évolution des longueurs de corrélations dynamique. C'est pourquoi χ_4 a été mesuré dans de nombreuses simulations numériques [Berthier, 2004, Lacevic et al., 2003] et dans quelques expériences [Abate and Durian, 2007, Ballesta et al., 2008, Duri and Cipelletti, 2006, Nordstrom et al., 2011, Sessoms et al., 2009].

D'un point de vue expérimental, la corrélation $C(t, t')$ est une quantité fluctuante autour de sa valeur moyenne, elle-même constante quand le système est à l'équilibre. C est calculée à chaque instant en moyennant sur une image de taille $N_{px} = L^2$ la variable aléatoire $\delta I_r(t + t') \delta I_r(t') / \sqrt{\langle \delta I^2(t + t') \rangle \langle \delta I^2(t') \rangle}$. On s'attend donc à ce que la variance de $C(t, t')$, $\chi(t) = \langle C^2(t, t') \rangle - \langle C(t, t') \rangle^2$ varie comme N_{px}^{-1} avec la taille de l'image. Les considérations théoriques précédentes poussent à définir la variance normalisée de $C(t, t')$ comme :

$$\chi_4(t) = \frac{N_{px}}{S_p} \langle C^2(t, t') \rangle_{t'} - \langle C(t, t') \rangle_{t'}^2, \quad (7.9)$$

où S_p est la surface moyenne d'une particule sur l'image ($S_p = 80 \text{ px}^2$ pour ce système).

La fonction χ_4 est la variance des fluctuations de $C(t, t')$. Plus ces fluctuations sont importantes quand t' varie, plus la dynamique varie fortement en temps, au point peut être d'être hétérogène temporellement si ces fluctuations excède l'amplitude attendue pour un système homogène. Donc χ_4 mesure avant tout les hétérogénéités *temporelles* de la dynamique du système. Le lien avec les corrélations spatiales de la dynamique n'est valable que sous un certain nombre d'hypothèses qui peuvent ne pas être valide. La fonction G_4 pourrait ne pas prendre la forme fonctionnelle décrite, le système peut ne pas être stationnaire, ce qui augmente χ_4 du fait du vieillissement. La fonction χ_4 est donc une façon indirecte d'étudier les corrélations spatiales de la dynamique.

Les propriétés de la susceptibilité χ_4 définie ici dans un système homogène sont légèrement différentes des propriétés de son équivalent utilisé dans les simulations numériques [Berthier et al., 2011]. Celui-ci est nul en $t = 0$ et en $t \rightarrow +\infty$ et présente éventuellement un maximum pour le temps de relaxation du système si la dynamique est hétérogène temporellement. La susceptibilité χ_4 définie en équation 7.9 présente une différence. Elle est nulle en $t = 0$, cependant elle tend vers une valeur constante non nulle quand $t \rightarrow +\infty$. En effet, C est une variable aléatoire elle-même, fluctuante autour de sa moyenne, avec des fluctuations d'ordre $1/\sqrt{N_{px}}$. Sa variance normalisée χ_4 sera donc une quantité d'ordre 1, et cela quelque soit t . Si la dynamique est hétérogène temporellement, la fonction χ_4 présentera un maximum [Nordstrom et al., 2011].

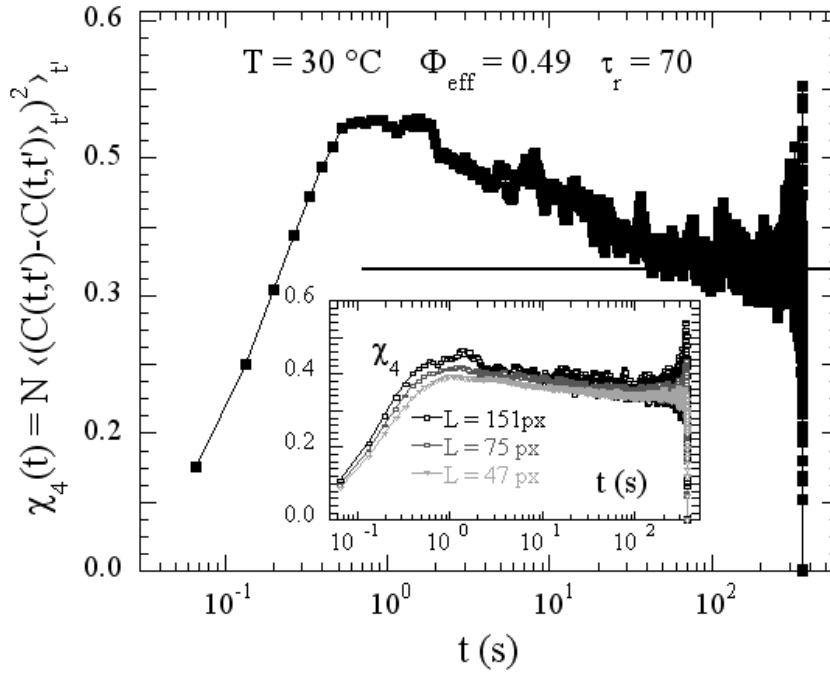


FIGURE 7.2 – Variance temporelle normalisée $\chi_4(t)$ de la fonction de corrélation résolue en temps $C(t, t')$, en fonction du lag time t , dans le même système qu'en figure 7.1. $\chi_4(t) \rightarrow 0$ quand $t \rightarrow 0$. Quand $t \rightarrow +\infty$, $\chi_4(t)$ tend vers une valeur constante, indiquée par le trait plein, $\chi_4(\infty) \simeq 0.35$, qui est notre niveau de bruit. χ_4 exhibe un maximum légèrement supérieur au bruit en $t = 0.5$ s, qui indique une dynamique légèrement temporellement hétérogène. Ce maximum correspond à $Q(t) \simeq 0.3$, et au lag time auquel les distributions des déplacements des sondes s'éloignent le plus de la gaussienne. (Insert) dépendance de χ_4 en fonction de la taille L du film considéré. La dépendance en taille est faible. Elle concerne essentiellement le maximum.

La figure 7.2 présente la variance normalisée χ_4 mesurée pour le système présenté en figure 7.1, un mélange binaire pour lequel $\Phi_{eff} = 0.49$ et $\tau_r = 70$. La variance tend vers 0 quand t tend vers 0 et vers une valeur constante, comme attendu, quand t tend vers $+\infty$. Elle montre un maximum de faible amplitude (pour $t = 0.5$ s), qui indique une dynamique déjà temporellement hétérogène. Le maximum correspond à $Q(t) = 0.3$, et au MSD des sondes pour lequel la distribution des déplacements est non gaussienne. La dépendance en la taille L sur laquelle on calcule χ_4 est étudiée. La variance correctement normalisée par le nombre de particules dépend peu de la taille des images. Le maximum décroît légèrement si on calcule $C(t, t')$ sur des images plus petites.

Récapitulatif

La figure 7.3 présente un récapitulatif synoptique du comportement de $Q(t)$ (a), $C(t, t')$ (b) et $\chi_4(t)$ (c), dans le mélange binaire à l'équilibre modérément concentré ($\Phi_{eff} = 0.49$, $\tau_r = 70$) que nous avons utilisé pour développer les outils. Les principaux traits sont les suivants. La corrélation moyenne $Q(t)$ décroît jusqu'à sa ligne de base, donnant une mesure de la dynamique des sondes (fig. 7.3-(a)). La corrélation instantanée fluctue autour de la valeur moyenne de la corrélation (fig. 7.3-(b)). La variance des fluctuations part de 0 à $t = 0$, passe par un maximum,

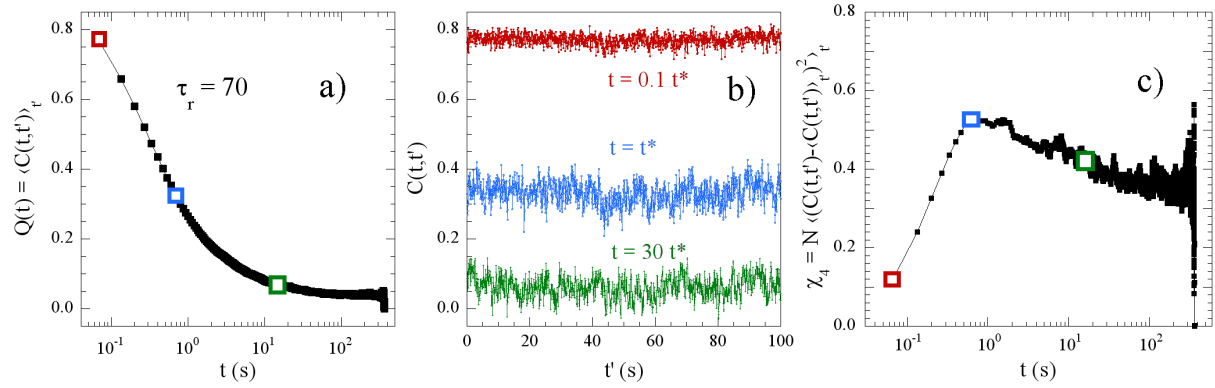


FIGURE 7.3 – Fonction de corrélation (a) moyenne $Q(t)$, (b) instantanée $C(t, t')$, pour trois lag times t représentatifs, et (c) variance de la fonction de corrélation $\chi_4(t)$, pour le système test que nous avons étudié jusqu'à présent ($\Phi_{eff} = 0.49$, $\tau_r = 70$). (a) La corrélation moyenne $Q(t)$ décroît jusqu'à sa ligne de base, donnant une mesure de la dynamique des sondes. (b) La corrélation instantanée fluctue autour de la valeur moyenne de la corrélation. (c) La variance des fluctuations part de 0 à $t = 0$, passe par un maximum, qui marque l'amplitude maximale des fluctuations temporelle de la dynamique, puis redécroit vers sa valeur seuil en $t \rightarrow +\infty$.

qui marque l'amplitude maximale des fluctuations temporelle de la dynamique, puis redécroit vers sa valeur seuil en $t \rightarrow +\infty$ (fig. 7.3-(c)).

La distribution des déplacements des sondes et la variance temporelle des corrélations instantanées $\chi_4(t)$ mettent en évidence un même temps caractéristique sur lequel la dynamique est le plus hétérogène, qui correspond au temps de décroissance de la fonction de corrélation Q , ainsi qu'à la transition vers le comportement diffusif du MSD des sondes dans l'échantillon. C'est sur ce temps caractéristique que nous allons étudier les corrélations spatiales de la dynamique, en utilisant la fonction de corrélation spatiale que nous allons présenter à présent.

7.1.4 Mesure des corrélations spatiales de la dynamique

Pour déterminer les corrélations spatiales de la dynamique, nous estimons une fonction de corrélation spatiale, inspirée de l'imagerie par corrélation de photon (*photon correlation imaging*) développée par Duri et al. [Duri et al., 2009]. Celle-ci notée G_4 s'exprime sous la forme :

$$G_4(r, t) = \langle C_{i+r}(t, t') C_i(t, t') \rangle_{i, t'} - \langle C_{i+r}(t, t') \rangle_{i, t'} \langle C_i(t, t') \rangle_{i, t'}, \quad (7.10)$$

où les moyennes sont prises sur le temps et sur toutes les directions possibles de r , et la corrélation locale $C_i(t, t')$ est donnée par :

$$C_i(t, t') = \frac{\langle I_j(t + t') I_j(t') \rangle_{j \in ROI[i]}}{\sqrt{\langle I_j^2(t + t') \rangle_{j \in ROI[i]} \langle I_j^2(t') \rangle_{j \in ROI[i]}}}, \quad (7.11)$$

avec $ROI[i]$ qui est une zone carrée centrée sur le pixel i dont le côté mesure $l = 11$ px. La corrélation $C_i(t, t')$ est une variante locale de la corrélation $C(t, t')$ résolue en temps. Elle est calculée sur un carré dont la taille a été choisie pour englober le profil d'intensité d'une particule,

de sorte que $C_i(t, t')$ mesure la corrélation d'intensité (soit la dynamique) à l'échelle des particules. La fonction $G_4(r, t)$ mesure les corrélations spatiales de $C_i(t, t')$, donc de la dynamique, résolue à l'échelle de taille des particules. En pratique, $G_4(r, t)$ est calculé pour le t qui correspond à la variance χ_4 maximale, et pour les distances radiales $r = 0, l, 2l, 3l$, etc. On s'attend à ce que $G_4(r, t)$ décroisse avec la distance r , car la dynamique de deux particules éloignées est *a priori* moins corrélée que la dynamique de particules proches.

La corrélation que nous avons définie ici n'est pas normalisée. En $r = 0$ elle tend vers la variance spatiotemporelle, $G_4(0, t) = \langle C_i^2(t, t') \rangle_{i, t'} - \langle C_i(t, t') \rangle_{i, t}^2$ de la corrélation résolue en espace. On peut définir une première corrélation normalisée en normalisant $G_4(r, t)$ par sa valeur en $r = 0$:

$$G_4^n(r, t) = \frac{\langle C_{i+r}(t, t') C_i(t, t') \rangle_{i, t'} - \langle C_{i+r}(t, t') \rangle_{i, t} \langle C_i(t, t') \rangle_{i, t'}}{\langle C_i^2(t, t') \rangle_{i, t'} - \langle C_i(t, t') \rangle_{i, t}^2}. \quad (7.12)$$

Dans le développement de la *photon correlation imaging* [Duri et al., 2009], les auteurs proposent une façon de mesurer la fonction $C_i(t, t')$ qui assure que $G_4(r, t)$ soit directement normalisé. Partant de la corrélation calculée par l'équation 7.11, on calcule la corrélation locale normalisée suivante :

$$C_i^{Duri}(t, t') = \frac{C_i(t, t') - \langle C_i(t, t') \rangle_{t'}}{\langle C_i^2(t, t') \rangle_{t'} - \langle C_i(t, t') \rangle_{t'}^2}. \quad (7.13)$$

Cette corrélation locale d'intensité normalisée est de moyenne nulle et de variance unité en tous les points de l'espace. A partir de cette corrélation d'intensité normalisée localement, on peut calculer une fonction de corrélation spatiale de la dynamique par la formule :

$$G_4^{Duri}(r, t) = \langle C_{i+r}^{Duri}(t, t') C_i^{Duri}(t, t') \rangle_{i, t'} - \langle C_{i+r}^{Duri}(t, t') \rangle_{i, t} \langle C_i^{Duri}(t, t') \rangle_{i, t'}. \quad (7.14)$$

Dans la suite nous testerons les deux façons de mesurer la fonction de corrélation locale. Nous verrons qu'il existe parfois des différences quantitatives mais pas qualitatives entre les deux façons de mesurer la dynamique.

La figure 7.4 présente la corrélation spatiale $G_4(r, t)$ dans le mélange binaire test ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi_{eff} = 0.49$, $\tau_r = 70$), mesurée pour un lag time $t = 0.6$ s correspondant au maximum des fluctuations temporelles de la dynamique. Les deux façons de mesurer la corrélation spatiale de la dynamique, équations 7.10 ou 7.14, donnent exactement les mêmes résultats, à un facteur de normalisation près. La fonction $G_4(r, t)$ décroît exponentiellement, comme $G_4(r, t) \sim \exp(-r/\xi_4(t))$, avec $\xi_4(t)$ qui vaut un rayon de particule environ. Cette longueur de corrélation est très faible. Comme la dynamique d'une particule est corrélée avec elle-même, on ne peut pas mesurer de longueur plus petite. Pour ce système au temps de relaxation encore faible, la dynamique est très peu voire non corrélée spatialement. On détermine le niveau de bruit de la mesure en considérant les fluctuations de $G_4(r)$ à grand r . Le niveau de bruit se situe à 0.5% de la valeur en $r = 0$.

Grâce à $C(t, t')$, $Q(t)$, $\chi_4(t)$ et $G_4(t)$, nous sommes maintenant armés pour étudier la dynamique des particules de pNIPAm, ses fluctuations ainsi que les corrélations spatiales de la dynamique dans le système à mesure que la transition vitreuse est approchée.

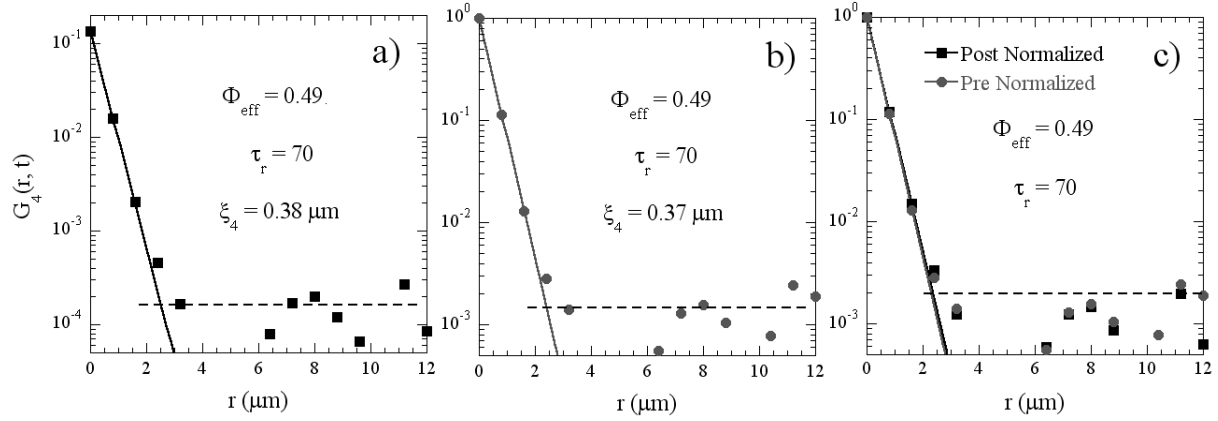


FIGURE 7.4 – Fonction de corrélation spatiale de la dynamique $G_4(r, t)$ dans le mélange binaire test ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi_{\text{eff}} = 0.49$, $\tau_r = 70$), pour $t = 0.6$ s, correspondant au maximum des fluctuations temporelles de la dynamique. (a) Fonction calculée avec la formule 7.10. (b) Fonction calculée en suivant Duri et al. [2009], formule 7.14. (c) Comparaison des deux fonctions, normalisées pour valoir 1 en $r = 0$. (a,b) Comme indiqué en trait plein, la fonction décroît exponentiellement avec la distance r , avec une longueur de décroissance de $\xi_4 = 0.37 - 0.38 \mu\text{m}$, correspondant à un rayon de particule, ne dépendant presque pas de la façon dont le calcul est fait. (a) La valeur de G_4 en 0 donne accès à la variance spatiotemporelle de $C_i(t, t')$. (a,b,c) On mesure le niveau de bruit de G_4 grâce à la valeur à temps long de G_4 , indiquée en trait pointillé. On peut mesurer G_4 sur 2.5 ordres de grandeur, soit à 0.5% près. (c) Les deux fonctions normalisées sont presque égales sur tout le domaine de calcul.

7.2 Croissance d'une longueur de corrélation dynamique

Nous étudions à présent la dynamique des particules en fonction de la fraction volumique à l'approche de la transition vitreuse. Cette partie contient des résultats encore assez préliminaires.

7.2.1 Détermination de l'échelle de temps de mesure

L'évolution de la dynamique moyenne du mélange binaire de sphères molles (s750-S3) en fonction de la fraction volumique effective Φ_{eff} est présentée en figure 7.5. Le panneau (a) montre le MSD de sondes introduites en petites quantités dans la suspension. Le MSD des sondes a un comportement presque visqueux à basse fraction volumique, puis il diminue et devient de plus en plus viscoélastique, ce qui illustre le ralentissement de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse. Le panneau (b) montre la fonction de corrélation $Q(t)$ de l'intensité, qui mesure la dynamique des particules de microgel, dans les mêmes systèmes. La fonction de corrélation décroît en un temps caractéristique qui croît quand la fraction volumique augmente, illustrant lui aussi le ralentissement de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse. Les systèmes étudiés ici ont des temps de relaxations répartis sur ~ 4 ordres de grandeur, pour des temps de relaxation relatifs répartis entre $\tau_r = 70$ et $\tau_r = 3 \cdot 10^5$.

Pour la fraction volumique la plus élevée, la fonction de corrélation n'est pas stationnaire. Le temps de relaxation structural pour ce système est de l'ordre de une à plusieurs heures et le temps d'enregistrement est de l'ordre du temps de relaxation. L'instationnarité observée peut

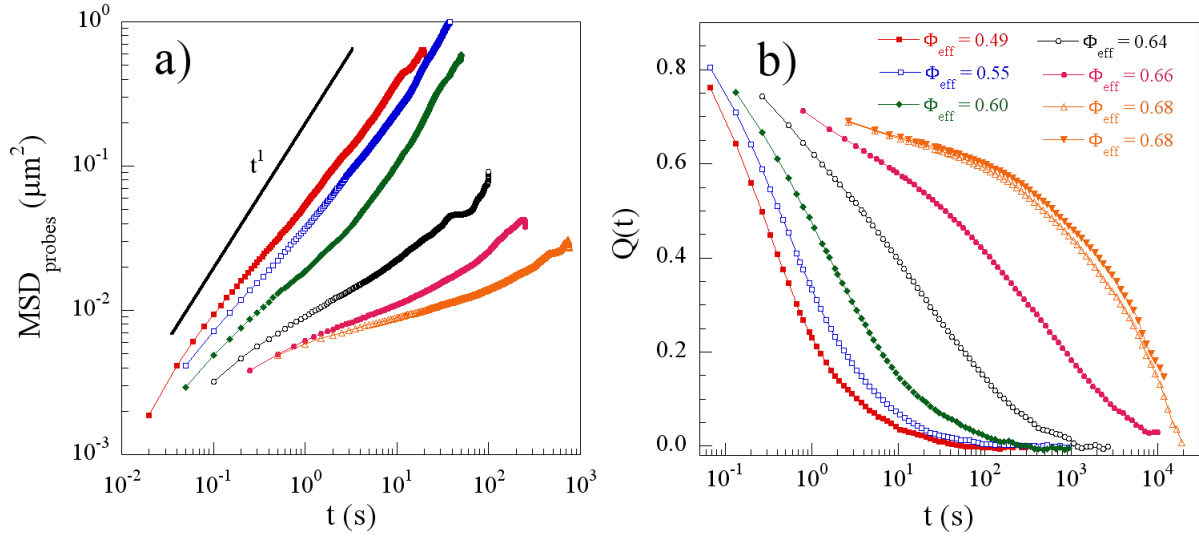


FIGURE 7.5 – Mesure de la dynamique moyenne à l’approche de la transition vitreuse. (a) MSD des sondes dans la suspension pour différentes fractions effectives. À mesure que Φ_{eff} augmente, la dynamique ralentit de plus en plus. (b) Fonction de corrélation $Q(t)$ de l’intensité transmise par les particules, dans les mêmes systèmes que (a). Quand la fraction volumique augmente, le temps de décorrélation croît. On étudie le système sur 4 ordres de grandeurs du temps de décorrélation, pour des temps de relaxation relatifs τ_r de 70, 100, 300, 10^3 , $3 \cdot 10^4$ et $3 \cdot 10^5$. Dans les deux fractions volumiques les plus élevées, un glissement mécanique global a été retiré de la dynamique moyenne. Pour la fraction volumique la plus élevée, la fonction de corrélation est calculée sur la totalité de l’enregistrement (clair), ou sur la seconde moitié seulement (foncé), donnant des résultats différents. La fonction de corrélation n’est donc pas stationnaire.

alors être un vieillissement hors équilibre, ou l’effet d’une grande fluctuation de la dynamique pendant l’enregistrement dans le cadre d’une dynamique fortement hétérogène temporellement mais stationnaire en moyenne. Dans le reste de l’analyse, nous ne considérerons plus ce système.

Pour les deux fractions volumiques les plus élevées, un glissement global de l’échantillon est retiré. La position de trois sondes se trouvant dans le champ de la caméra est mesuré tout au long du film, par suivi de particule. La vitesse du barycentre de ces sondes, moyennée temporellement sur 1000 images, est calculée. En advectant un cadre à la vitesse moyenne calculée, une sous-partie de l’image ne contenant pas de sondes, est ensuite extraite, ce qui permet de se positionner dans le référentiel de l’échantillon. Voir section 7.4 pour plus de détails.

La variance temporelle normalisée $\chi_4(t)$ de la corrélation instantanée $C(t, t')$ est tracée en figure 7.6 pour différentes fractions volumiques à l’approche de la transition vitreuse. La variance χ_4 possède un maximum en fonction du lag time (fig. 7.6-(a)) qui croît quand la fraction volumique augmente. Le lag time t^* pour lequel ce maximum est atteint croît à mesure que Φ_{eff} augmente. Il correspond cependant à une valeur de la corrélation moyenne constante, $Q^*(t^*) \simeq 0.3$. La valeur de Q^* nous indique que ce t^* est donc le temps de décorrélation de la fonction Q , c’est-à-dire le temps de relaxation structural du système.

Nous sélectionnons ainsi pour chaque Φ_{eff} un lag time t^* pour lequel la dynamique est la plus hétérogène temporellement. Nous allons à présent nous intéresser aux corrélations spatiales de

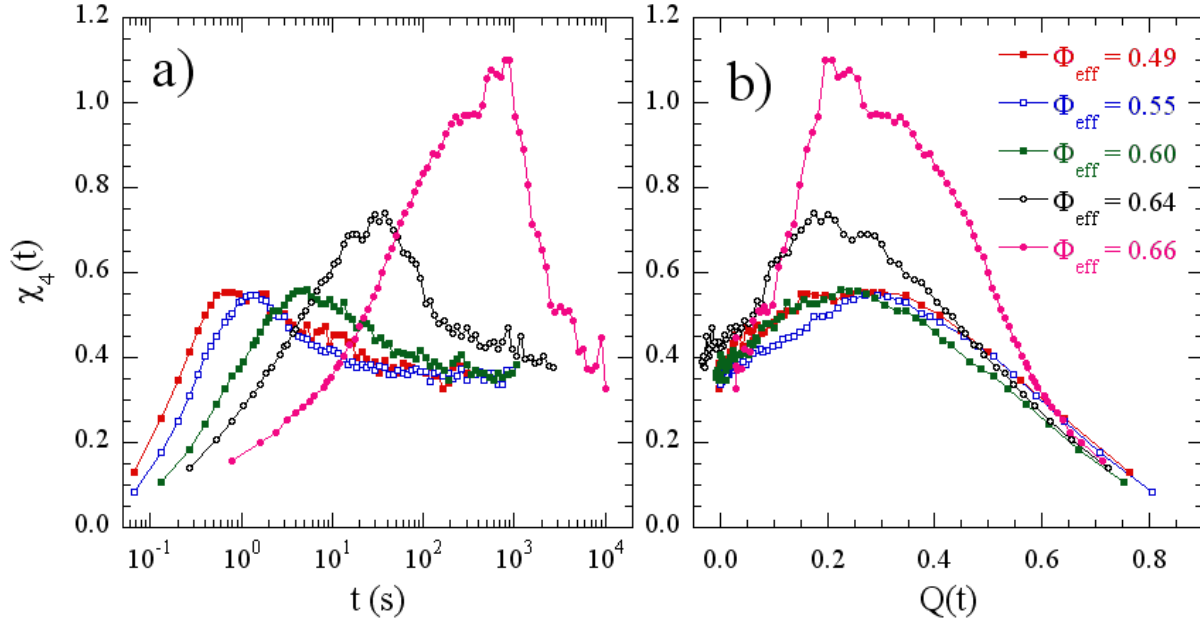


FIGURE 7.6 – Variance temporelle normalisée $\chi_4(t)$ de la corrélation instantanée en fonction (a) du lag time t , (b) de la corrélation moyenne $Q(t)$ correspondante, pour différentes fractions volumiques à l’approche de la transition vitreuse. La variance χ_4 possède un maximum qui croît à l’approche de la transition. (a) Le lag time t^* auquel correspond ce maximum croît. (b) La valeur de la corrélation moyenne pour laquelle ce maximum est atteint est constante en première approximation, $Q^* \simeq 0.3$.

la corrélation locale d’intensité, pour un lag time t^* , c’est-à-dire aux corrélations spatiales de la dynamique de relaxation structurale dans le système.

7.2.2 Corrélations spatiales de la dynamique croissante avec Φ

Nous mesurons en figure 7.7 la fonction de corrélation $G_4(r, t^*)$ pour différentes fractions volumiques en route vers la transition vitreuse. Les deux façons de calculer la corrélation sont comparées. Elles donnent des résultats qualitativement similaires : la fonction $G_4(r, t^*)$ décroît de plus en plus lentement à mesure que la fraction volumique augmente, révélant une dynamique de plus en plus corrélée spatialement. La décroissance apparaît plus lente cependant, pour les grandes fractions volumiques, quand G_4 est calculé à partir de l’éq. 7.14. La forme fonctionnelle de la fonction de corrélation n’est cependant pas une exponentielle simple. Il existe une première décroissance à petit r , sur une longueur de corrélation correspondant au rayon de la particule de microgel, puis une décroissance plus lente à plus grande distance a éventuellement lieu. Une détermination d’une longueur de corrélation ne pourra alors pas se faire de manière non ambiguë. Ce qui nous intéresse de plus c’est la longueur de corrélation la plus grande [Berthier et al., 2011].

La figure 7.8 présente les longueurs de corrélation mesurées en suivant le protocole suivant : on ajuste les courbes de la figure 7.7 par des exponentielles, en excluant les points impliqués dans la première décroissance exponentielle. Les deux façons de mesurer G_4 donnent des résultats quantitativement légèrement différents mais au même comportement qualitatif. La longueur de

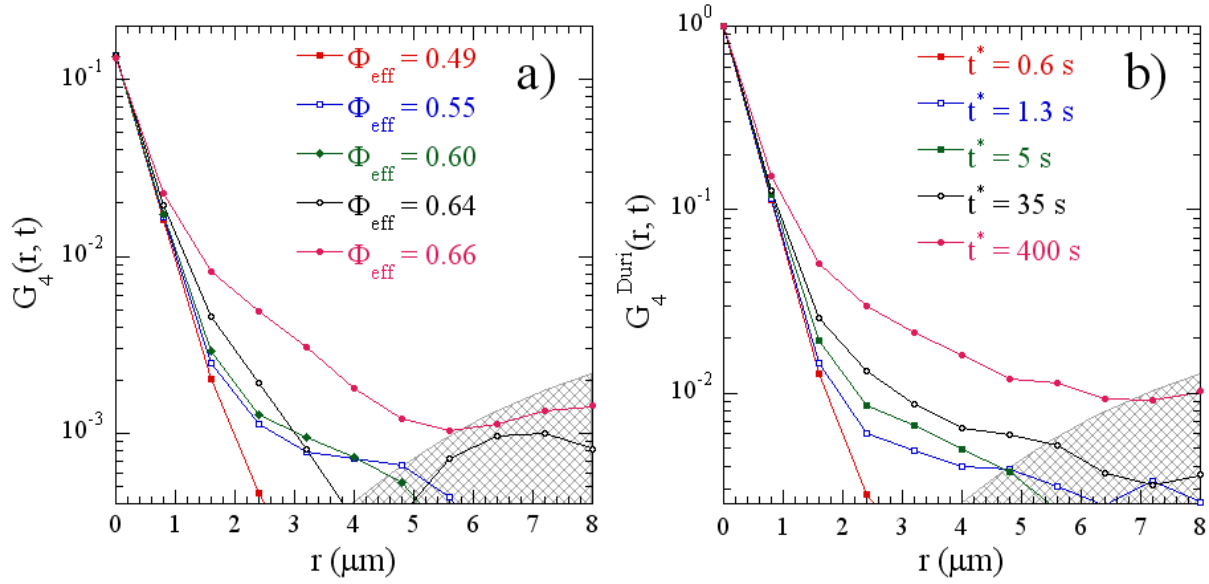


FIGURE 7.7 – Fonction de corrélation spatiale de la dynamique de relaxation structurale $G_4(r, t^*)$, mesurée pour différentes fractions volumiques à l’approche de la transition vitreuse, entre $\Phi_{eff} = 0.49$ et $\Phi_{eff} = 0.64$, correspondant à des τ_r entre 70 et $3 \cdot 10^4$, (a) calculée à partir de l’équation 7.10, (b) calculée à partir de l’équation 7.14. (a-b) Le comportement est qualitativement similaire dans les deux cas. La décroissance des corrélations spatiales est de plus en plus lente quand la fraction volumique augmente, indiquant une dynamique de plus en plus corrélée spatialement. La décroissance de la fonction de corrélation n’est pas une exponentielle simple. A grande distance, le nombre de carré distant de r dans l’image décroît, car l’image a une taille finie. Cela provoque une augmentation du niveau de bruit qui est symbolisée par la zone hachurée.

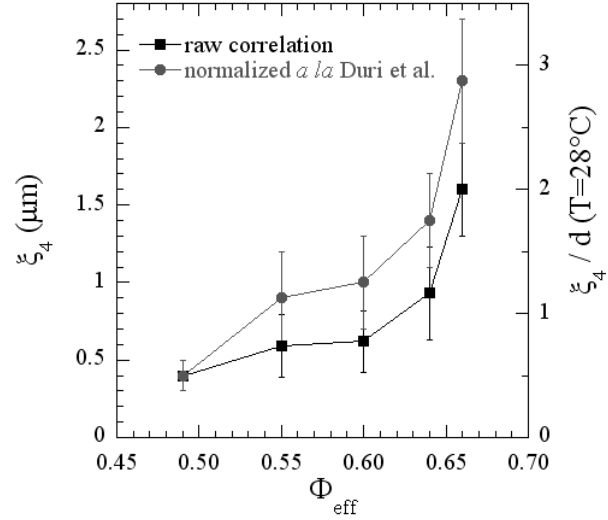
décroissance de la fonction G_4 varie de $\xi_4 = 0.4 \mu\text{m}$ pour $\Phi_{eff} = 0.49$ à $\xi_4 = 2 \mu\text{m}$ pour $\Phi_{eff} = 0.66$, soit typiquement de 0.5 à 3 diamètres de particules de microgel. On met en évidence par cette mesure le développement de clusters de dynamique corrélée quand la dynamique est ralentie.

7.3 Discussion, conclusion, perspectives

Dans ce chapitre, nous avons mesuré par une méthode de corrélation d’intensité la dynamique d’un mélange binaire de microgels imageables. Nous avons tout d’abord présenté les outils que nous avons utilisés pour cela, qui sont une fonction de corrélation de l’intensité transmise Q , qui permet de mesurer la dynamique moyenne du système et que nous avons relié au MSD des sondes, la variance temporelle χ_4 des corrélations instantanées de l’intensité transmise, qui permet de mesurer les hétérogénéités temporelles de la dynamique, et la fonction de corrélation spatiale des corrélations locales d’intensité G_4 , mesurant les corrélations spatiales de la dynamique.

Nous avons étudié l’évolution quand la fraction volumique augmente de ces quantités. La fonction $Q(t)$ décroît de plus en plus lentement, ce qui met en valeur le ralentissement de la dynamique à l’approche de la transition vitreuse. La variable $\chi_4(t)$ présente un maximum pour un temps t^* qui est également le temps sur lequel $Q(t)$ décroît, le temps de relaxation structural

FIGURE 7.8 – Longueur de corrélation ξ_4 mesurée en ajustant les décroissances à grande distance des courbes de la figure 7.7 en fonction de la fraction volumique effective. La longueur de corrélation croît de 0.5 diamètre typique de microgel à $\Phi_{eff} = 0.49$ ($\tau_r = 70$) jusqu'à 3 diamètres de particules à $\Phi_{eff} = 0.66$ ($\tau_r = 3 \cdot 10^4$). Les deux façons de calculer la corrélation spatiale de la dynamique sont comparées, qui donnent des résultats qualitativement similaires mais quantitativement différents



de la suspension, croissant avec la fraction volumique. Ce maximum croît lui aussi avec la fraction volumique, ce qui indique une dynamique de plus en plus hétérogène temporellement à l'approche de la transition.

Nous avons enfin étudié les corrélations spatiales de la dynamique mesurée sur le temps t^* de relaxation structural. Quand la fraction volumique augmente, la dynamique est de plus en plus corrélée spatialement, $G_4(r, t^*)$ décroissant de plus en plus lentement en r . Plus précisément $G_4(r, t^*)$ décroît en deux temps, d'abord avec une longueur caractéristique de l'ordre de la taille des particules puis éventuellement une seconde décroissance lente a lieu à grand r . La décroissance n'est pas une décroissance exponentielle, ce qui empêche de définir sans ambiguïté une longueur de corrélation. On peut néanmoins estimer une telle longueur pour les grandes distances, qui croît avec la fraction volumique de 0.5 à 3 diamètres de particules, quand le temps de relaxation croît entre $\tau_r = 70$ ($\Phi_{eff} = 0.49$) et $\tau_r = 3 \cdot 10^4$ ($\Phi_{eff} = 0.66$). Des mesures ont été réalisées à fraction volumique plus élevée, $\Phi_{eff} = 0.68$, mais du fait de l'instationnarité du système, les résultats obtenus n'ont pas été présentés.

Ces résultats nous apprennent déjà un certains nombre de choses, mais il pourrait être nécessaire de les compléter par quelques expériences sur des temps extrêmement longs (plusieurs jours au moins) pour la fraction $\Phi_{eff} = 0.68$, où il est possible que l'on atteigne un régime stationnaire [Sessoms et al., 2009]. Une considération importante dans l'interprétation de ces résultats est que l'on a soustrait un glissement global, dont nous nous sommes assuré qu'il pouvait provenir d'un glissement global de l'échantillon en faisant des expériences tests sans suspensions de microgels. Il est possible que dans cette opération, on ait retiré des mouvements grandes échelles, mais nous ne pouvions ignorer le glissement mécanique (voir chapitre 3). Nos mesures sont donc restreintes aux échelles de tailles inférieures ou égales à la taille de la fenêtre d'observation, qui contient 500 particules environ.

Il existe un certain nombre de mesures de longueurs de corrélation dans des suspensions colloïdales à l'approche de la transition vitreuse. En utilisant la DLS résolue en temps et en espace, Sessoms et al. [2009] montrent que la dynamique de particules dans une suspension de microgels similaires aux nôtres est corrélée spatialement et que la longueur de corrélation dynamique, de l'ordre du millimètre, pour des particules de ~ 100 nm de diamètre, croît avec la fraction volumique jusqu'à atteindre la taille de l'échantillon, puis décroît avec Φ . Le résultat

le plus étonnant de cette expérience est l'existence de corrélations de la dynamique de l'ordre de la taille de l'échantillon, pour des échelles de déplacement sondées de l'ordre du diamètre des particules. En utilisant la microscopie confocale en trois dimensions, [Narumi et al. \[2011\]](#) et [Weeks et al. \[2007\]](#) montrent que la dynamique de particules interagissant comme des sphères dures est corrélée à l'approche de la fraction volumique de la transition vitreuse, avec des longueurs de corrélation croissant, selon la façon dont elles sont définies, de 2–4 à 6–10 diamètres de particule, sur une gamme de fraction volumique correspondant à une gamme de temps de relaxation relatifs similaire à la nôtre.

Ici, le comportement est assez similaire aux expériences décrites en [\[Narumi et al., 2011\]](#), les valeurs obtenues et l'amplitude de la variation de la longueur de corrélation étant du même ordre de grandeur (facteur ~ 4). Les échelles de tailles sur laquelle la dynamique est corrélée dans le système de microgel testé par [\[Sessoms et al., 2009\]](#) sont beaucoup plus grandes que celle que nous trouvons, et beaucoup plus grande que la taille de notre fenêtre d'observation.

7.4 Complément : Traitement des images

Pour pouvoir analyser les images de particules de microgels, nous avons besoin de prétraiter les images pour limiter l'influence du bruit électrique de la caméra (shot noise) et des inhomogénéités d'éclairement de l'échantillon, ainsi que pour éliminer une dérive lente de l'échantillon par rapport à l'objectif. Dans un premier temps, nous expliquons comment nous nous affranchissons du glissement, puis nous décrivons la procédure de filtrage des images que nous avons utilisé pour réduire l'influence du bruit et de l'inhomogénéité d'éclairement.

7.4.1 Traitement du glissement

La figure 7.9-(a) montre une image typique prise pendant un film de mesure de relaxation dans une suspension de microgel à basse température. On y distingue des particules de latex qui servent à la mesure de la dynamique par le MSD *in situ* de la figure 7.5-a), ainsi que des tâches sur la caméra et des particule de microgels. L'échantillon glisse sur les temps long, à cause de dilatations thermiques de l'échantillon et de l'objectif, à une vitesse constante, en première approximation, en direction et en norme, de 3 nm/s soit 0.02 px/image. Pour mesurer cette vitesse nous procédons de la façon suivante. Nous mesurons le déplacement des N_p sondes présentes dans le champ de vue grâce à l'algorithme de suivi de particule Circularité ($N_p \simeq 3-4$). La position du barycentre ($\mathbf{r}_b(t)$) est calculée, $\mathbf{r}_b(t) = \langle \mathbf{r}_i \rangle_i$. La vitesse du barycentre ($\langle \mathbf{v}_b(t) \rangle$) est ensuite calculée en ajustant la variable $\mathbf{r}_b(t')$ par une droite, pour $t' \in [t - t_m/2; t + t_m/2]$, où t_m est un nombre d'image très grand (typiquement $t_m \sim 10^3$, pour un enregistrement total de 10^4 images), afin de moyennner les mouvements dus aux fluctuations thermiques :

$$\mathbf{r}_b(t') = \langle \mathbf{v}_b(t) \rangle (t - t') + C_b(t). \quad (7.15)$$

La vitesse ainsi mesurée est moyennée sur $t_m \times N_p$ réalisations. La moyenne temporelle sur de très longs temps permet de lisser l'effet des réarrangements locaux, qui deviennent négligeables devant le déplacement entier de l'échantillon. La figure 7.10-a) présente la trajectoire du barycentre des sondes et la façon de mesurer la vitesse, en deux points, en faisant une moyenne sur 1000 images. La figure 7.10-b) présente la vitesse mesurée en fonction du temps pour les mêmes points. La vitesse fluctue à grand temps, autour d'une valeur moyenne qui est la vitesse moyenne de l'échantillon. Les fluctuations de la vitesse à grand temps sont une combinaison de fluctuations thermiques, qui restent encore sensibles car la moyenne spatiale n'est faite que sur 3 – 4 sondes, aux grandes échelles de temps, et de fluctuations de la vitesse de glissement.

Avant de soustraire la vitesse de l'échantillon, nous faisons un premier pré-traitement des images, spécifiquement dans les cas où l'on soustrait le glissement. Ce pré-traitement est représenté dans les figures 7.9-b) et (c). Un court film d'un échantillon ne contenant que de l'eau, un liquide proche de la suspension de microgels, est enregistré. Pour ce film comme pour les images du film de la suspension de microgel, on normalise l'intensité de chaque image par l'intensité moyenne (*i.e.* $\forall i, I'_i(t) = I_i(t) / \langle I_i(t) \rangle_i$), pour tenir compte des fluctuations temporelles d'intensité détectée. En moyennant temporellement le film dans l'eau, on mesure le fond d'intensité de la caméra, en figure 7.9-b), qui marque les tâches de poussière de la caméra. On soustrait ensuite à chaque image du film pris dans la suspension de microgels l'image de fond (*i.e.* $\forall i, I''^{NIPA}_i(t) = I'^{NIPA}_i(t) - \langle I'^{Fond}_i(t) \rangle_t$). Le résultat est montré en figure 7.9-c). Cela permet de réduire l'influence des tâches de notre caméra sur les mesures.

Connaissant la vitesse de glissement de l'échantillon, que nous assimilons à la vitesse moyenne du barycentre, nous pouvons extraire du film principal un film dans le référentiel du barycentre.

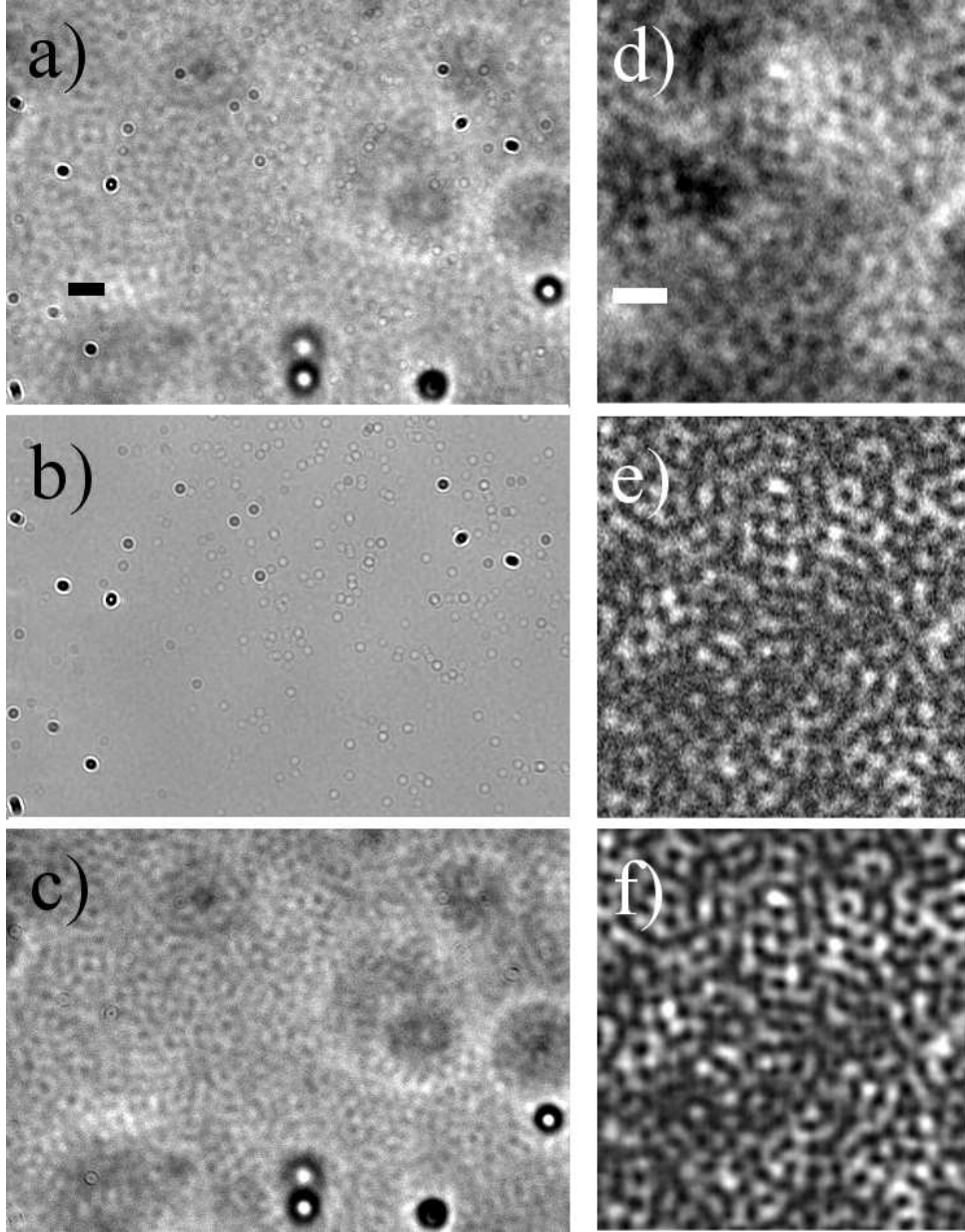


FIGURE 7.9 – Pré-traitement des images avant de supprimer le glissement. Les images sont extraites d’une expérience réalisée dans une suspension de pNIPAm à $\Phi_{eff} = 0.66$. (a) Image brute (rognée). On voit les particules de latex servant à mesurer la vitesse de glissement, les taches sur la caméra et les particules de pNIPAm. L’éclairage n’est pas homogène à cause des latex hors champs. La barre noire représente $2\ \mu\text{m}$. (b) Image de fond mesurée en imageant de l’eau. On distingue les taches sur la caméra. (a-b) les deux images ont été normalisées par l’intensité moyenne. (c) Soustraction des deux images. Les taches deviennent presque invisibles. On distingue mieux les particules de microgel. (d) Extrait du film advecté. Le glissement est traité. La barre blanche représente $2\ \mu\text{m}$. Il y a environ 400 microgels dans l’images (e) Image d filtrée par un filtre de soustraction locale d’intensité (ici le rayon est de 60 px). (f) Image e à laquelle a été appliqué un filtre de Savitzky Golay pour réduire le bruit. On distingue les particules de façon très claire.

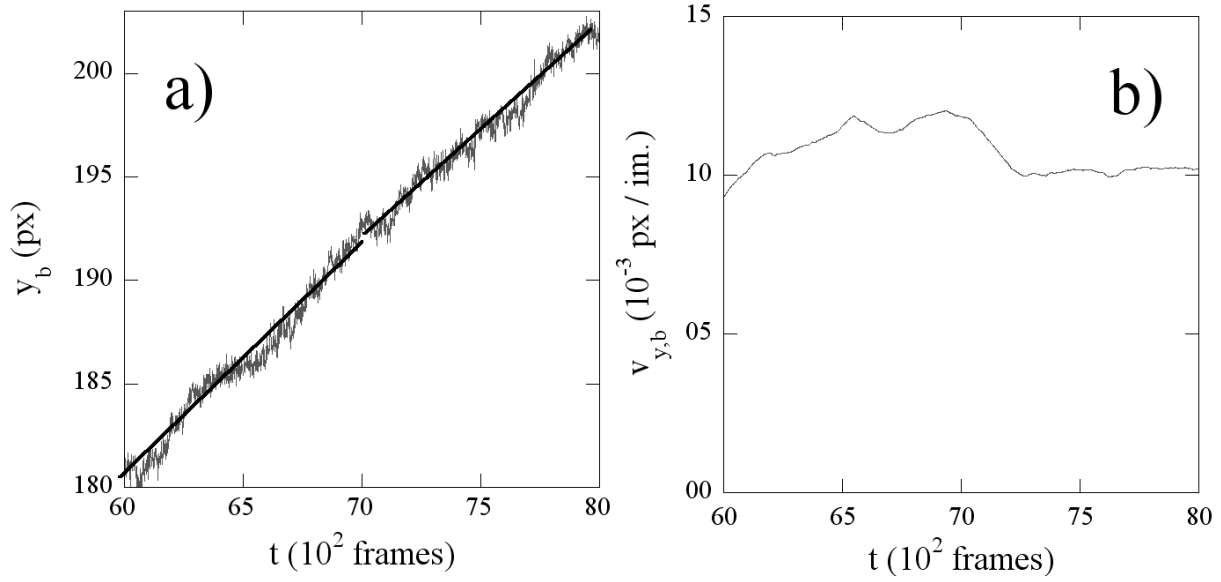


FIGURE 7.10 – (a) Position en fonction du temps du barycentre des sondes visibles dans le champ de vue de la caméra CCD dans la suspension de microgel, $\phi_{eff} = 0.66$. Le biais est dû au glissement de l'échantillon. On calcule en chaque instant la vitesse de glissement en ajustant la position par une droite autour de l'instant considéré (droite en trait plein). (b) Vitesse moyenne du barycentre, assimilée à la vitesse de glissement de l'échantillon en fonction du temps. La vitesse fluctue légèrement autour d'une valeur constante.

Pour cela, un sous-cadre est sélectionné dans l'image. Il est ensuite advecté d'image en image à la vitesse du film. On extrait à chaque instant l'image se trouvant dans le cadre advecté, qui est toujours la même zone de l'échantillon que nous observons, du fait de l'advection. La position du cadre à l'instant initial est entière, mais ensuite elle ne l'est plus. Pour extraire l'image dans ce cas, les valeurs des pixels à des positions non entières sont calculées par une interpolation bilinéaire. Le cadre est sélectionné assez petit pour ne pas sortir de l'image au cours de son advection. Nous extrayons de cette façon un film dans le référentiel de l'échantillon.

Cette méthode filtre les éventuels réarrangements grande échelle (plus grande que le champ de vue) qui pourraient avoir lieu dans l'échantillon. C'est un problème, car de tels réarrangements sont attendus à haute fraction volumique. Cependant, nous avons des preuves que l'échantillon et l'objectif bougent l'un par rapport à l'autre sur des temps très longs avec des vitesses de l'ordre de grandeur de celle observée. Nous ne pouvons ignorer ce fait. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'amputer cette partie de la dynamique. Un changement récent de la configuration d'expérience pourrait palier à ces problèmes.

7.4.2 Filtres

Dans cette section, nous décrivons les étapes de filtre qui sont appliquées aux images avant de mesurer la dynamique du système par corrélation d'images.

Dans un premier temps, l'intensité du fond peut être enlevée, comme décrit au paragraphe précédent.

Deux filtres sont ensuite appliqués sur les images. Le premier filtre est le filtre de soustrac-

tion du fond implémenté dans ImageJ basé sur le « Rolling Ball Algorithm » de S. Sternberg [Sternberg, 1983]. Cet algorithme permet de soustraire le fond de l'image, en lissant les variations d'intensité sur les échelles de tailles plus grandes qu'un paramètre ajustable, le rayon du filtre, qui est pris inférieur ou égal à 60 px dans notre cas. Une image typique avant application du filtre est montrée en figure 7.9-d). Le résultat du filtrage de cette image pour un rayon de lissage de 60 px est montré en figure 7.9-e). Les variations d'intensité à grande échelle ont été lissées.

La figure 7.9-e) reste néanmoins fortement bruitée à petite échelle, du fait du bruit électrique de la caméra. Pour réduire ce bruit, un filtre de Savitzky et Golay [Savitzky and Golay, 1964] est appliqué à l'image. Ce filtre ajuste le profil d'intensité dans un carré de $w \times w$ pixels autour du pixel traité par un polynôme d'ordre o , la valeur de l'ordre 0 du polynôme permettant d'obtenir l'intensité filtrée. L'ordre du polynôme que nous utilisons est $o = 4$ et la taille du carré est de $w = 5$. Le résultat du filtre est montré en figure 7.9-f). L'image ainsi obtenue permet de visualiser de manière très nette les microgels de pNIPAm en suspension. C'est ce film qui est analysé par l'algorithme de corrélation d'image.

En conclusion, dans ce complément, nous avons décrit la façon dont nous nous affranchissons du glissement mécanique parasite de l'échantillon par rapport à l'objectif, au risque de filtrer d'éventuels réarrangements grande échelle dans l'échantillon. Nous avons également décrit les étapes de pré-traitement des images que nous réalisons pour lisser le fond de l'image et filtrer le bruit électrique de la caméra, avant l'analyse des films en vue de mesurer la dynamique de la suspension.

7.5 Complément : Détails calculatoires des relations entre $Q(t)$ et la dynamique des microgels

Dans ce complément, nous détaillons les calculs qui nous ont permis d'exprimer la fonction de corrélation de l'intensité $Q(t)$ en fonction du déplacement quadratique moyen des microgels en suspension. On rappelle que $Q(t) = \langle C(t, t') \rangle_{t'}$, avec :

$$C(t, t') = \frac{\langle \delta I_i(t + t') \delta I_i(t') \rangle_i}{\sqrt{\langle \delta I_i^2(t + t') \rangle_i \langle \delta I_i^2(t') \rangle_i}}. \quad (7.16)$$

Nous imageons par microscopie en transmission des particules proches du plan focal de l'objectif. Chaque particule, positionnée en $r_k(t)$, transmet une intensité $I_{r-r_k(t)}^k$ au pixel r considéré, intensité qui ne dépend du temps que par la dépendance de $r_k(t)$. Comme la lumière du microscope est incohérente, la lumière totale transmise est la somme de l'intensité du fond I_r^{bg} et des contributions à l'intensité de chaque particule, car il n'y a pas d'interférence entre les intensités diffusées par les différentes particules :

$$I_r(t) = I_r^{bg} + \sum_k I_{r-r_k(t)}^k \quad (7.17)$$

Si l'on suppose que le fond est uniforme ($I_r^{bg}(r) = I_r^{bg}$) et que le profil d'intensité transmise est le même pour chaque particule ($I_r^k = I_r^{part}$, ne dépend pas de k), on peut réécrire $I_r(t)$ sous la forme $I_r(t) = I_r^{bg} + \sum_k I_{r-r_k(t)}^{part}$, ce qui permet d'exprimer $\delta I_r(t)$ sous la forme :

$$\delta I_r(t) = \sum_k \left(I_{r-r_k(t)}^{part} - \langle I_{r-r_k(t)}^{part} \rangle_r \right). \quad (7.18)$$

Si l'image est suffisamment grande, $\langle I_{r-r_k(t)}^{part} \rangle_r = L^{-2} \int d^2r I_r^{part}$, qui est une simple constante. On exprime donc l'intensité différentielle en un pixel de coordonnée bidimensionnelle r sous la forme :

$$\delta I_r(t) = \sum_k \delta I_{r-r_k(t)}^{part}. \quad (7.19)$$

L'hypothèse de fond uniforme qui permet d'établir cette équation peut être facilement remplie en lissant l'intensité des images sur de grandes échelles de taille, ou en prenant une image à vide du fond avant les expériences et en la soustrayant aux films des expériences (voir section 7.4). L'hypothèse de profil d'intensité identique pour toutes les particules est plus osée, surtout pour un mélange binaire, elle permet cependant de simplifier les expressions.

On considère maintenant la transformée de Fourier spatiale de $\delta I_r(t)$,

$$\delta \tilde{I}(q, t) = L^{-2} \sum \delta I_r(t) \exp(-iqr),$$

où L^2 est la surface d'une image. Le théorème de Parseval assure que :

$$L^{-2} \sum_q \delta \tilde{I}(q, t + t') \delta \tilde{I}^*(q, t') = \langle \delta I_r(t + t') \delta I_r(t') \rangle_r, \quad (7.20)$$

qui est le numérateur de la fonction $C(t, t')$. Or, en utilisant l'équation 7.19, on dérive très facilement que :

$$\delta \tilde{I}(q, t + t') \delta \tilde{I}^*(q, t') = |\delta \tilde{I}^{part}(q)|^2 \sum_{k,l} \exp(-iq(r_k(t + t') - r_l(t'))) . \quad (7.21)$$

On peut donc écrire le numérateur de $C(t, t')$ sous la forme :

$$\langle \delta I_r(t + t') \delta I_r(t') \rangle_r = L^{-2} \sum_q |\delta \tilde{I}^{part}(q)|^2 \sum_{k,l} \exp(-iq(r_k(t + t') - r_l(t'))) . \quad (7.22)$$

La fonction de corrélation $Q(t)$ sera donc proportionnelle, à un facteur de normalisation près, à :

$$Q(t) \sim \sum_q |\delta \tilde{I}^{part}(q)|^2 \left\langle \sum_{k,l} \exp(-iq(r_k(t + t') - r_l(t'))) \right\rangle_{t'} . \quad (7.23)$$

Cette expression fait intervenir la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la densité $(\delta \rho(q, t'))$ [Berne and Pecora, 2000] :

$$F(q, t) = \left\langle \sum_{k,l} \exp(-iq(r_k(t + t') - r_l(t'))) \right\rangle_{t'} = \langle \delta \rho(q, t + t') \delta \rho(q, t') \rangle_{t'} , \quad (7.24)$$

qui mesure la dynamique dans le système. Elle décroît monotonement de $\langle \delta \rho^2(q, t') \rangle_{t'}$ à 0 dans un système ergodique, sur un temps caractéristique t qui est tel que $\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} q^2 \sim 1$, donc qui correspond à un déplacement typique d'ordre q^{-1} . La fonction Q décroît donc de façon monotone entre 1 et 0. Pour comprendre le temps caractéristique de la décroissance de Q , il faut encore faire un effort.

Si l'on suppose que le profil de l'intensité transmise est gaussien, de largeur a (qui vaut typiquement un demi-rayon de la particule), de sorte de $\delta I^{part}(r) \sim \exp(-r^2/(2a^2))$, ce qui est une approximation raisonnable pour des particules sphériques, le module de la transformée de Fourier s'écrit $|\delta \tilde{I}^{part}(q)|^2 \sim \exp(-q^2 a^2)$. Un simple calcul de la transformée de Fourier de gaussienne qui apparaît alors dans l'équation 7.23 permet de la reformuler en :

$$Q(t) \sim \sum_{k,l} \left\langle \exp\left(-\left(r_k(t + t') - r_l(t')\right)^2 / (4a^2)\right) \right\rangle_{t'} \approx \sum_k \left\langle \exp\left(-\Delta r_k^2(t, t') / (4a^2)\right) \right\rangle_{t'} . \quad (7.25)$$

Cette fonction est similaire à la fonction de diffusion intermédiaire [Lechenault, 2007], pour un nombre d'onde $q \sim a^{-1}$. Le temps caractéristique de la décroissance de $Q(t)$ dans un système ergodique correspond donc au temps typique pour qu'une particule se déplace sur une distance de l'ordre de a , donc de son rayon. Ce temps est donc le temps de relaxation du système. La fonction de corrélation Q et par extension $C(t, t')$, permettent donc de sonder la dynamique du système sur l'échelle de son temps de relaxation.

Remarquons enfin que dans le cas où les particules sont indépendantes et les déplacements sont distribués suivant une distribution gaussienne, on exprime $\langle \exp(-\Delta r_k^2(t, t') / (4a^2)) \rangle_{t'}$, en utilisant la distribution de probabilité des déplacements qui sont en deux dimensions dans notre cas, en l'expression :

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\Delta r_k^2(t, t') / (4a^2)) \rangle_{t'} &= \int_0^{+\infty} 2r dr \frac{1}{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}} \exp(r^2 / \langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}) \exp(-r^2 / (4a^2)) \\ &= \frac{1}{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}} \frac{1}{\frac{1}{\langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'}} + \frac{1}{4a^2}} . \end{aligned} \quad (7.26)$$

Comme on sait de plus que $Q(t = 0) = 1$ et $Q(t \rightarrow +\infty) = 0$, l'expression 7.25 se reformule en l'égalité suivante :

$$Q(t) = \frac{1}{1 + \langle \Delta r^2(t) \rangle_{i,t'} / (4a^2)} . \quad (7.27)$$

Dans les cas que nous considérerons, les déplacements sont corrélés et distribués de façon non gaussienne. Cette expression peut néanmoins être utile.

Effet du bruit et des tâches

Il y a deux sources d'erreur dans la mesure de C , qui proviennent de la caméra. La première est le bruit électrique de détection de la caméra, qui induit un bruit aléatoire de moyenne nulle, non corrélé en espace et en temps, sur l'intensité, que l'on note I_r^n . La seconde source d'erreur est l'existence de taches de poussière sur la caméra, qui couvrent une fraction f de pixels. On note I_r^{sp} la valeur considérée constante en temps de l'intensité collectée en ces pixels.

En partitionnant l'image en $(1 - f)L^2$ pixels (l'ensemble P , comme particules) qui portent l'intensité $\sum_k I_{r-r_k(t')}^{part} + I_r^n$ et fL^2 pixels (l'ensemble SP comme *spot*) portant l'intensité $I_r^{sp} + I_r^n$, un calcul simple mais long permet de montrer que le dénominateur et le numérateur de C s'exprime comme :

$$\begin{aligned} \langle \delta I_r^2(t') \rangle_r = & (1 - f) \langle (\delta I_r^p(t'))^2 \rangle_P \\ & + (f - f^2) \left(\langle I_r^p(t') \rangle_P^2 - 2 \langle I_r^{sp} \rangle_{SP} \langle I_r^p(t') \rangle_P + \langle I_r^{sp} \rangle_{SP}^2 \right) \\ & + f \langle (\delta I_r^{sp})^2 \rangle_{SP} \\ & + \langle (\delta I_r^n)^2 \rangle , \end{aligned} \quad (7.28)$$

et, si $t' \neq t''$:

$$\begin{aligned} \langle \delta I_r(t'') \delta I_r(t') \rangle_r = & (1 - f) \langle \delta I_r^p(t') \delta I_r^p(t'') \rangle_P \\ & + (f - f^2) \left(\langle I_r^p(t') \rangle_P \langle I_r^p(t'') \rangle_P - \langle I_r^{sp} \rangle_{SP} (\langle I_r^p(t') \rangle_P + \langle I_r^p(t'') \rangle_P) + \langle I_r^{sp} \rangle_{SP}^2 \right) \\ & + f \langle (\delta I_r^{sp})^2 \rangle_{SP} , \end{aligned} \quad (7.29)$$

où l'on note $I_r^p = \sum_k \delta I_{r-r_k(t')}^{part}$ et $\delta I = I - \langle I \rangle$, et où les moyennes sont calculées sur les pixels appartenant au sous ensemble pertinent, SP ou P .

Dans ces deux équations, la première ligne est, au facteur $(1 - f)$ près, le terme attendu si il n'y avait aucune tache et aucun bruit. Les deux lignes suivantes prennent en compte l'effet des taches sur la caméra. Ces termes sont constants et égaux en première approximation (si l'intensité moyenne de l'image ne fluctue pas en fonction du temps). La conséquence de ces tâches est que 7.29 ne tend plus vers 0 quand $t \rightarrow +\infty$, mais vers une valeur finie. Il va exister une ligne de base dans la mesure de Q .

La dernière ligne de l'équation 7.28 prend en compte l'effet du bruit électrique de la caméra. Il n'apparaît pas dans l'équation 7.29 car le bruit est non corrélé spatialement. La conséquence de ce bruit est que eq. 7.29 ne tend plus vers l'eq. 7.28, donc la corrélation ne tend plus vers 1 quand $t \rightarrow 0$.

Partant des équations 7.28 et 7.29, on exprime la fonction de corrélation $C_m(t, t')$ mesurée en fonction de la fonction de corrélation idéale $C_e(t, t')$, pour $t \neq 0$ comme :

$$C_m(t, t') = AC_e(t, t') + B. \quad (7.30)$$

Il existe donc une ligne de base B et un facteur de réduction dû à la ligne de base et au bruit électrique de la caméra A , quand on mesure la corrélation. On peut limiter ces deux effets en utilisant une portion de la caméra où les spots sont peu nombreux et en filtrant les images afin de réduire le bruit électrique.

Chapitre 8

Mouvement brownien rotationnel en trois dimensions utilisant la vidéo-microscopie 2D

Dans ce chapitre, nous étudions la diffusion rotationnelle d’aiguilles superparamagnétiques. Nous développons une méthode simple pour mesurer le mouvement brownien rotationnel en trois dimensions à partir d’image bidimensionnelles, que nous testons dans des fluides visqueux et viscoélastiques. Le mouvement brownien hors du plan d’aiguilles micrométriques est déduit de leur projection sur le plan focal du microscope. Une variable angulaire qui reflète le mouvement hors du plan et qui satisfait à l’équation de Langevin rotationnelle est calculée à partir de la longueur projetée de l’aiguille et de son déplacement angulaire projeté. Nous mesurons le coefficient de diffusion dans un fluide visqueux d’aiguilles de longueurs entre 1 et 100 μm , dont nous déduisons la distribution de diamètre des aiguilles. Les mesures de diffusions translationnelles et rotationnelles sont comparées et trouvées en bon accord. La résolution de notre méthode est investiguée à partir du mouvement des aiguilles. Le mouvement brownien est également mesuré dans un fluide viscoélastique modèle, pour lequel un module élastique et un temps de relaxation sont déterminés, en accord avec les mesures de rhéologie macroscopique. Cette méthode fournit un moyen prometteur de sonder les matériaux viscoélastiques mous. Cette méthode fournit un outil qui, combinée à des mesures actives de mouvement forcé des aiguilles, doit permettre de tester les relations de fluctuations dissipation dans des suspensions de microgels vitreuses.

Contexte Suivre le mouvement brownien rotationnel en trois dimensions (3D) d’objet anisotrope représente un challenge. Bien que la théorie du mouvement brownien rotationnel ait été établie depuis assez longtemps [Doi and Edwards, 1986], la visualisation directe et la quantification du mouvement brownien rotationnel de sonde micrométrique anisotrope au microscope est récente. Cela est dû à la difficulté de quantifier le mouvement en trois dimensions de la sonde avec une technique essentiellement bidimensionnelle (2D). Cette difficulté a d’abord été résolue en étudiant le mouvement confiné dans le plan de sondes anisotropes [Han et al., 2006, Wilhelm et al., 2003]. Récemment, des techniques optiques très spécialisées ont ouvert de nouvelles opportunités. La diffusion rotationnelle a été étudiée en utilisant le suivi par déflexion de faisceau laser de micro-disques fins [Cheng and Mason, 2003, Wilhelm et al., 2003], la diffusion dynamique de la lumière dépolarisée et la microscopie en épifluorescence de sondes colloïdales sphériques opti-

quement anisotropes [Andablo-Reyes et al., 2005, Anthony et al., 2006], la microscopie confocale à balayage, à résolution 3D, d’aiguilles colloïdales [Mukhija and Solomon, 2007], ou encore la reconstruction de la position de l’aiguille à partir de son hologramme observé dans le plan focal du microscope [Cheong and Grier, 2010]. La rotation autour du grand axe d’objets anisotropes a été aussi étudiée en analysant les images par fluorescence de tétramères en forme d’aiguille [Hong et al., 2006]. Le suivi de la diffusion rotationnelle 3D d’une sonde optique reste donc coûteux à la fois en matériel et en puissance de calcul.

D’un point de vue pratique, la microrhéologie, active ou passive [Waigh, 2005], est un outil puissant pour étudier les propriétés rhéologiques et la dynamique de fluides complexes comme les suspensions colloïdales que nous étudions, ou les cellules vivantes. Bien que la microrhéologie basée sur la diffusion translationnelle ait été énormément étudiée, la diffusion rotationnelle d’objet anisotrope reste encore peu utilisée. Cependant, il pourrait être très intéressant d’étudier la dépendance en taille des propriétés rhéologique de matériaux hétérogènes tels que les verres ou les cellules vivantes. Dans le cas de sondes anisotropes telles que des aiguilles, le grand rapport d’aspect de la sonde permet l’existence d’un mouvement brownien détectable sur de grandes échelles de taille, typiquement entre 1 et 100 μm .

Dans ce qui suit, nous proposons une méthode simple pour mesurer la diffusion rotationnelle d’aiguilles micrométriques en 3D en utilisant la vidéo-microscopie 2D. Le mouvement brownien rotationnel en 3D de sondes est extrait de leur projection 2D sur le plan focal de l’objectif du microscope, dans un fluide purement visqueux tout d’abord, puis dans des fluides plus complexes. Une variable angulaire reflétant le mouvement brownien 3D des aiguilles et satisfaisant une équation de Langevin rotationnelle, est calculée à partir de la longueur projetée de l’aiguille et de son déplacement angulaire projeté. Le mouvement brownien est mesuré pour des aiguilles dont les longueurs varient entre 1 et 100 μm , pour des rapports d’anisotropie dans l’intervalle 2 – 2000. Nous quantifions la résolution de la technique. Nous extrayons la distribution du diamètre des sondes par cette technique. Nous comparons les résultats obtenus par la mesure de diffusion rotationnelle avec ceux obtenus par la mesure de diffusion translationnelle, qui sont en bon accord [Cheong and Grier, 2010, Savin and Doyle, 2005a].

8.1 Théorie et algorithme de suivi

Nous allons dans un premier temps fonder théoriquement le choix de notre variable mesurant la diffusion rotationnelle d’aiguilles rigides, donner les expressions attendues du déplacement angulaire quadratique moyen (MSAD) que nous définirons, pour différents types de fluides, en prenant en compte les erreurs de détection. Nous décrirons enfin l’algorithme de suivi angulaire utilisé.

8.1.1 Théorie du mouvement brownien rotationnel

Fluide visqueux

Considérons une aiguille rigide micrométrique diffusant dans un fluide visqueux stationnaire. Son mouvement brownien rotationnel peut être modélisé par une équation de Langevin décrivant les fluctuations du vecteur unitaire d’orientation de l’aiguille $\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ (figure 8.1). C’est l’équation du moment cinétique :

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = -\zeta_R \boldsymbol{\omega} + \mathbf{T}_{\mathbf{r}} + \mathbf{T}_{ext}, \quad (8.1)$$

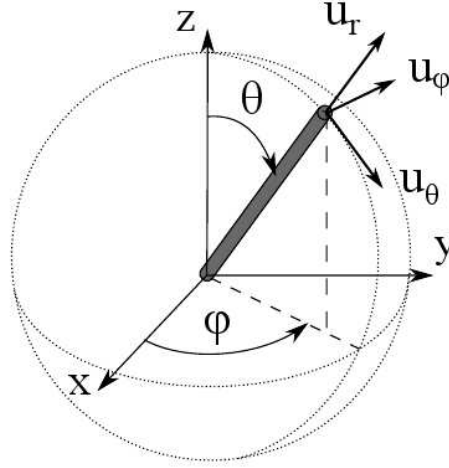


FIGURE 8.1 – Système de coordonnées sphériques (r, θ, φ) pour une aiguille diffusant dans un espace en trois dimensions. Le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{u}}_r$ est le vecteur d'orientation de l'aiguille.

où \mathbf{L} est le moment cinétique, \mathbf{T}_{ext} est un couple extérieur appliqué et $\zeta_R \boldsymbol{\omega}$ et \mathbf{T}_r sont deux effets du fluide, respectivement le frottement visqueux et le couple aléatoire de Langevin. En négligeant l'inertie et en l'absence d'un couple extérieur, elle se réduit à :

$$\mathbf{0} = -\zeta_R \boldsymbol{\omega} + \mathbf{T}_r. \quad (8.2)$$

Comme l'aiguille est axisymétrique, le coefficient de friction matriciel ζ_R est diagonal dans le repère $(\hat{\mathbf{u}}_r, \hat{\mathbf{u}}_\theta, \hat{\mathbf{u}}_\varphi)$. La valeur propre selon $\hat{\mathbf{u}}_r$ décrit la friction qui s'oppose à la rotation propre de l'aiguille autour de son axe principal. Les valeurs propres selon $\hat{\mathbf{u}}_\theta$ et $\hat{\mathbf{u}}_\varphi$ sont égales et décrivent la friction qui s'oppose à la rotation de l'axe principal de l'aiguille. La projection de l'équation de Langevin 8.2 sur le plan perpendiculaire à l'aiguille $(\hat{\mathbf{u}}_\theta, \hat{\mathbf{u}}_\varphi)$ s'écrit :

$$-\zeta_R^\perp \boldsymbol{\omega}^\perp + \mathbf{T}_r^\perp = \mathbf{0}, \quad (8.3)$$

où $\boldsymbol{\omega}^\perp$ et \mathbf{T}_r^\perp les composantes, respectivement, du vecteur rotation et du couple aléatoire de Langevin, dans le plan $(\hat{\mathbf{u}}_\theta, \hat{\mathbf{u}}_\varphi)$, et ζ_R^\perp est le coefficient de friction perpendiculaire à l'axe de l'aiguille. La projection de l'équation 8.2 sur l'axe de l'aiguille, qui décrit la rotation de l'aiguille autour de son axe principal n'est pas considérée ici. On peut consulter les travaux de Hong *et al.* [Hong et al., 2006] qui la considère.

Dans les fluides visqueux à l'équilibre, le couple aléatoire \mathbf{T}_r peut être écrit comme $\mathbf{T}_r^\perp = -T_1(t) \hat{\mathbf{u}}_\theta(t) + T_2(t) \hat{\mathbf{u}}_\varphi(t)$, où $T_1(t)$ et $T_2(t)$ sont deux couples aléatoires, des bruits blancs gaussiens, provenant de l'agitation thermique, et vérifiant :

$$\begin{aligned} \langle T_i(t) \rangle_{i=1,2} &= 0 \\ \langle T_i(t) T_j(t') \rangle &= 2 \zeta_R^\perp k_B T \delta_{i,j} \delta(t - t') \end{aligned}$$

avec T la température du bain, et $\langle \rangle$ qui se réfère à des moyennes d'ensemble qui dans les systèmes ergodiques seront prises comme des moyennes temporelles.

Le vecteur rotation $\boldsymbol{\omega}^\perp$ s'exprime comme $\boldsymbol{\omega}^\perp = \dot{\theta} \hat{\mathbf{u}}_\varphi - \sin \theta \dot{\varphi} \hat{\mathbf{u}}_\theta$, et la projection de l'équation 8.3 dans le plan $(\hat{\mathbf{u}}_\theta, \hat{\mathbf{u}}_\varphi)$ donne donc :

$$\zeta_R^\perp \sin \theta \dot{\varphi} = T_1(t), \quad \zeta_R^\perp \dot{\theta} = T_2(t) \quad (8.4)$$

Les variables angulaires $\psi(t)$, définie comme $\dot{\psi} = \sin \theta \dot{\varphi}$, et $\theta(t)$ obéissent chacune à une équation de Langevin unidimensionnelle, qui toutes deux conduisent aux équations :

$$\langle \Delta \psi^2(t) \rangle = 2 \frac{k_B T}{\zeta_R^\perp} t = 2D_R t \quad (8.5)$$

$$\langle \Delta \theta^2(t) \rangle = 2D_R t \quad (8.6)$$

où D_R est le coefficient de diffusion rotationnel de l'aiguille considérée.

Pour un cylindre de taille finie – longueur L et diamètre d – le coefficient de friction perpendiculaire peut s'écrire sous la forme [Doi and Edwards, 1986, Fresnais et al., 2008] :

$$\zeta_R^\perp = \frac{\pi \eta L^3}{3 g(L/d)} \quad (8.7)$$

où $g(L/d)$ est une fonction sans dimension, qui prend en compte les effets de la taille finie de l'aiguille. Cette fonction a été calculée analytiquement pour les ellipsoïdes [Perrin, 1934], et approximée numériquement dans le cas où l'aiguille est un cylindre [Broersma, 1960b, 1981, Doi and Edwards, 1986, Tirado et al., 1984]. Elle est logarithmique au premier ordre en L/d .

En combinant les équations 8.5 et 8.7, le coefficient de diffusion s'écrit simplement :

$$D_R = \frac{3k_B T}{\pi \eta L^3} g(L/d) \quad (8.8)$$

Dans le cas général d'une diffusion rotationnelle hors du plan, les équations 8.5 et 8.6 montre que déterminer les variables $\psi(t)$ ou $\theta(t)$ permet de mesurer le coefficient de diffusion rotationnel D_R . Nous extrayons des enregistrements vidéo en 2D les deux quantités $\varphi(t)$ et $\sin \theta(t)$. La variable

$$\Delta \psi(t) = \psi(t) - \psi(0) = \int_0^t dt' \sin \theta(t') \dot{\varphi}(t') \quad (8.9)$$

est ensuite calculée, ce qui nous permet de déterminer le déplacement angulaire quadratique moyen (MSAD) $\langle \Delta \psi^2(t) \rangle$. Celui-ci nous permet de déterminer le coefficient de diffusion rotationnel D_R , dans un fluide visqueux, à partir duquel, connaissant la géométrie de l'aiguille, on peut remonter à la viscosité. Réciproquement, si on connaît la viscosité du fluide, on peut en tirer des informations sur les aiguilles.

L'approche phénoménologique que nous venons de développer pour décrire le mouvement brownien rotationnel est complémentaire de la description donnée dans le Doi et Edwards [Doi and Edwards, 1986], qui décrit le mouvement brownien à partir de l'équation de Schmolukowski, qui décrit l'évolution de la distribution de probabilité de l'orientation d'une aiguille dans un solvant visqueux au repos, en volume, $P(\hat{\mathbf{u}}_r, t)$. En complément 8.6, nous apportons des éléments indiquant que ces deux approches sont effectivement équivalentes, dans le cas du fluide visqueux.

Fluide viscoélastique

Dans cette section, nous proposons une extension du formalisme de Langevin développé précédemment pour les fluides visqueux au cas des fluides viscoélastiques. Nous suivons une démarche similaire à celle de Mason *et al.* [Mason and Weitz, 1995] pour relier le déplacement quadratique moyen de sondes sphériques et les propriétés rhéologiques du fluide suspendant.

Nous écrivons l'équation de Langevin rotationnelle pour l'aiguille, dans un fluide viscoélastique à partir de l'équation 8.4 sous la forme :

$$\int_{-\infty}^t \zeta_R^\perp(t-t') \dot{\psi}(t') dt' = T_1(t). \quad (8.10)$$

Ici, on a remplacé le coefficient de friction visqueuse par un noyau mémoire qui prend en compte les propriétés viscoélastiques du fluide. Nous avons fait l'hypothèse que cela est possible mais il faut une validation expérimentale pour vérifier que cette hypothèse est raisonnable. Suivant la démarche développée en 1.2, on peut dériver une relation d'Einstein généralisée à partir de l'équation 8.10. Nous allons travailler dans le domaine fréquentiel, avec les transformées de Laplace. On rappelle que la transformée de Laplace $\widehat{f}(s)$ de la fonction $f(t)$ s'écrit :

$$\widehat{f}(s) = \int_0^{+\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (8.11)$$

Cette relation d'Einstein généralisée s'écrit :

$$s^2 \widehat{\langle \Delta \psi^2 \rangle}(s) = 2 \frac{k_B T}{\widehat{\zeta_R^\perp}(s)} \quad (8.12)$$

On suppose que la relation 8.7 s'étend au cas des fluides viscoélastiques en la relation :

$$\widehat{\zeta_R^\perp}(s) = \frac{\pi \widehat{\eta}(s) L^3}{3 g(L/d)} \quad (8.13)$$

où $\widehat{\eta}(s)$ est la transformée de Laplace du module de relaxation des contraintes $G_r(t)$ défini en 1.2. On définit le module de cisaillement $\widehat{G}(s) = s \widehat{\eta}(s)$, qui est relié au module de cisaillement complexe $\widehat{G}(\omega)$ par la relation $\widehat{G}(\omega) = \widehat{G}(s = i\omega)$. On exprime alors la transformée de Laplace du MSAD sous la forme :

$$s \widehat{\langle \Delta \psi^2 \rangle}(s) = 2 \frac{3k_B T}{\pi L^3 \widehat{G}(s)} g(L/d). \quad (8.14)$$

En revenant dans le domaine temporel, on peut exprimer le MSAD sous la forme [Squires and Mason, 2010] :

$$\langle \Delta \psi^2(t) \rangle = 2 \frac{3k_B T}{\pi L^3} g(L/d) J(t) \quad (8.15)$$

où $J(t)$ est la fonction de fluage définie en 1.36.

8.1.2 Théorie du mouvement translationnel d'aiguille dans un fluide visqueux

Nous allons également nous intéresser dans la suite au mouvement brownien translationnel des aiguilles, à des fins de vérification de l'efficacité de la méthode. Dans un fluide homogène purement visqueux, la diffusion translationnelle des aiguilles est décrite par une équation de Langevin translationnelle qui, en l'absence de force extérieure et en négligeant l'inertie prend la forme :

$$\zeta_t \mathbf{v}_c(t) = \mathbf{f}(t) \quad (8.16)$$



FIGURE 8.2 – Série d’images extraites d’un film d’une aiguille diffusant dans un fluide purement visqueux, un mélange de glycérol et d’eau. L’aiguille est longue de $13.4 \mu\text{m}$. Les images successives sont espacées de 2 secondes. Les aiguilles apparaissent sombres sur fond clair, dans la configuration d’enregistrement que nous utilisons. Dans la dernière image l’aiguille sort du plan focal.

où \mathbf{v}_c est la vitesse du centre de masse de l’aiguille, ζ_t est le tenseur de friction translationnel et \mathbf{f} est la force de Langevin qui s’exerce sur la particule, de moyenne nulle et dont la fonction de corrélation, dans l’hypothèse où le fluide est visqueux, à l’équilibre, s’écrit :

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = 2\zeta_{t,ij} k_B T \delta(t - t') \quad (8.17)$$

ζ_t est une matrice diagonale dans le repère $(\hat{\mathbf{u}}_r, \hat{\mathbf{u}}_\theta, \hat{\mathbf{u}}_\varphi)$, qui possède deux valeurs propres distinctes ζ_{transl}^\perp , qui décrit la friction s’opposant à la translation de l’aiguille dans une direction perpendiculaire à son axe principal, et $\zeta_{transl}^{\parallel}$ qui décrit la friction s’opposant à sa translation dans la direction de son grand axe. Dans le système de coordonnées sphériques, on peut exprimer le déplacement quadratique moyen selon les différentes directions sous la forme [Doi and Edwards, 1986] :

$$\langle \Delta r_\varphi^2(t) \rangle = \langle ((\mathbf{r}(t+t') - \mathbf{r}(t')) \cdot \hat{\mathbf{u}}_\varphi(t'))^2 \rangle_{t'} = 2 \frac{k_B T}{\zeta_{transl}^\perp} t \quad (8.18)$$

$$\langle \Delta r_\theta^2(t) \rangle = \langle ((\mathbf{r}(t+t') - \mathbf{r}(t')) \cdot \hat{\mathbf{u}}_\theta(t'))^2 \rangle_{t'} = 2 \frac{k_B T}{\zeta_{transl}^\perp} t \quad (8.19)$$

$$\langle \Delta r_r^2(t) \rangle = \langle ((\mathbf{r}(t+t') - \mathbf{r}(t')) \cdot \hat{\mathbf{u}}_r(t'))^2 \rangle_{t'} = 2 \frac{k_B T}{\zeta_{transl}^\parallel} t \quad (8.20)$$

Le calcul de $\langle \Delta r_\theta^2(t) \rangle$ et $\langle \Delta r_r^2(t) \rangle$ nécessitent tous deux de connaître la position du centre de masse suivant l’axe z , qui n’est pas accessible avec les films en 2D. On peut en revanche parfaitement mesurer $\langle \Delta r_\varphi^2(t) \rangle$. On peut de plus exprimer le coefficient de friction ζ_{transl}^\perp sous la forme [Doi and Edwards, 1986] $\zeta_{transl}^\perp = 4\pi\eta L / g_{transl}^\perp(L/d)$, avec la fonction qui prend en compte les effets de taille finie $g_{transl}^\perp(p)$, de façon analogue à g_{rot} . On définit enfin le coefficient de diffusion translationnelle perpendiculairement à l’axe principal de l’aiguille, par la relation :

$$D_{transl}^\perp = \frac{k_B T}{\zeta_{transl}^\perp} = \frac{k_B T}{4\pi\eta L} g_{transl}^\perp(p) \quad (8.21)$$

8.1.3 Algorithme de suivi

Nous décrivons à présent l’algorithme de suivi de la particule que nous avons développé pour mesurer les déplacements angulaires et translationnels de l’aiguille. Nous l’avons implémenté comme un plugin ImageJ [Rasband]. On peut voir en figure 8.2 une série d’images extraites d’un

film d'aiguille diffusant dans un mélange glycérol-eau, qui est un fluide homogène à l'équilibre purement visqueux. Comme on le voit sur les images, comme la profondeur de champ de l'objectif ($2 - 3 \mu\text{m}$) est plus petite que les aiguilles, l'image de leur projection est déformée. L'algorithme vise à extraire la longueur projetée $L(t)$ et l'orientation $\varphi(t)$ de cette image déformée.

Dans une première étape, un seuil constant au cours du temps, défini par l'utilisateur avant la détection est appliqué sur les images, afin de distinguer les aiguilles du fond. La projection de l'aiguille sur le plan focal est vue comme un ensemble de pixels adjacents, qui ont tous un niveau de gris inférieur au seuil choisi. La position de chaque aiguille est initialisée. Pour chaque image, on cherche la nouvelle position de l'aiguille, qui est prise comme le plus gros ensemble de points adjacents se trouvant à moins d'une distance préalablement fixée de la position de l'aiguille à l'instant précédent. A chaque instant, on calcule le centre de masse de la projection de l'aiguille (x_m, y_m) , sa longueur $L(t)$ ainsi que son orientation φ , qui sont donnés par :

$$x_m = \frac{1}{N_p} \sum_k^{N_p} x_k \quad (8.22)$$

$$y_m = \frac{1}{N_p} \sum_k^{N_p} y_k \quad (8.23)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2 \sum_k^{N_p} (x_k - x_m)(y_k - y_m)}{\sum_k^{N_p} (x_k - x_m)^2 - (y_k - y_m)^2} \right) \quad (8.24)$$

$$L(t) = \max_k (x_k \cos \varphi + y_k \sin \varphi) - \min_k (x_k \cos \varphi + y_k \sin \varphi) \quad (8.25)$$

où les sommes portent sur tous les points constituant l'ensemble qu'on identifie à l'aiguille. La variable φ est donc l'orientation principale de l'ensemble de points et $L(t)$ est la distance maximale entre deux points de l'ensemble, le long de la direction φ .

On détermine la longueur totale L de l'aiguille comme le maximum de $L(t)$ sur tout le film. Il faut donc que l'aiguille passe par l'horizontale pendant le film. Quand les aiguilles, qui sont superparamagnétiques, ne sont pas proches de l'horizontale, on applique un champs magnétique horizontal temporairement avant d'enregistrer le mouvement, pour les y ramener. A cause de la trop grande déformation de l'image de l'aiguille, les aiguilles qui sortent trop du plan focal, correspondant à des angles θ plus petits que 50° , ne peuvent pas être considérés. En effet, la projection de l'aiguille est fortement déformée du fait de la diffraction de la lumière, et la longueur projetée mesurée devient fortement surestimée.

La longueur projetée instantanée nous permet de remonter à $\sin \theta$ par la relation $\sin \theta(t) = L(t)/L$ (voir figure 8.1). On peut ensuite calculer l'incrément d'angle $\Delta\psi(t, t')$ défini par l'équation 8.9 en calculant la quantité :

$$\Delta\psi(t, t') = \sum_{t_0=t'}^{t'+t-\delta t} \frac{L(t_0)}{L} (\varphi(t_0 + \delta t) - \varphi(t_0)) , \quad (8.26)$$

où δt est le temps entre deux images consécutives dans le film. On a accès ainsi à la fois aux distributions de déplacements angulaires et au déplacement angulaire quadratique moyen.

Les barres d'erreur sur $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$ sont évaluées en incluant les incertitudes sur φ , la longueur projetée et la longueur totale. Elle prend aussi en compte la précision statistique. Etant donnée une incertitude σ_L sur L et une incertitude $\sigma_{\delta\varphi}$ sur $\delta\varphi = \varphi(t_0 + \delta t) - \varphi(t_0)$, on peut en effet

exprimer l'incertitude sur $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$. Les barres d'erreur sont évaluées en utilisant la formule de propagation des erreurs, qui donne l'erreur σ_f sur la variable f , calculée à partir des variables z_i , mesurées avec une incertitude σ_i :

$$\sigma_f^2 = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial z_i} \sigma_i \right)^2. \quad (8.27)$$

En dérivant $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$ calculé à partir de l'équation 8.26 par rapport à L , $L(t_0)$ et $\delta\varphi = (\varphi(t_0 + \delta t) - \varphi(t_0))$, en ne prenant pas en compte le fait que $\Delta\psi(t, t')$ est une variable intrinsèquement aléatoire, on obtient l'incertitude associée à la mesure :

$$\left(\frac{\sigma_{\langle \Delta\psi^2(t) \rangle}}{\langle \Delta\psi^2(t) \rangle} \right)^2 = \left(\frac{2\sigma_L}{L} \right)^2 + \frac{1}{N} \left(\left(\frac{2\sigma_L}{L} \right)^2 + \left(\frac{2\sigma_{\delta\varphi}}{\delta\varphi} \right)^2 \right), \quad (8.28)$$

où $N = t_{rec}/t$ est le nombre de déplacements indépendants. On veut prendre en compte l'erreur statistique, c'est à dire l'incertitude due au fait que le calcul de $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$ se fait sur une statistique finie N . D'après le complément 5.6, la variance associée à cette statistique finie est donnée par $(\langle \Delta\psi^2(t) \rangle)^2 / N$. Les barres d'erreurs associées à $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$, $\sigma_{\langle \Delta\psi^2(t) \rangle}$, prenant en compte la statistique finie, sont donc données par :

$$\left(\frac{\sigma_{\langle \Delta\psi^2(t) \rangle}}{\langle \Delta\psi^2(t) \rangle} \right)^2 = \left(\frac{2\sigma_L}{L} \right)^2 + \frac{1}{N} \left(1 + \left(\frac{2\sigma_L}{L} \right)^2 + \left(\frac{2\sigma_{\delta\varphi}}{\delta\varphi} \right)^2 \right), \quad (8.29)$$

L'incertitude sur la longueur apparente d'une aiguille hors du plan est déterminée en faisant varier rapidement la position en z du plan focal, tout en enregistrant un film de très courte durée, pendant lequel l'aiguille peut être considérée comme fixe. Les longueurs apparentes calculées pour différentes hauteurs du plan focal, à une valeur de seuil donnée, permettent d'estimer l'incertitude sur la longueur apparente du fait que l'aiguille bouge en z . Cette incertitude est estimée à 8% pour les aiguilles de plus de $4 \mu\text{m}$ et à 15% en deça. On néglige de plus l'incertitude sur $\delta\varphi$.

Le mouvement brownien translationnel, quantifié par $\langle \Delta r_\varphi^2(t) \rangle$, est étudié en calculant la quantité (voir équation 8.18) :

$$\Delta r_\varphi(t, t') = - (x_m(t + t') - x_m(t')) \sin(\varphi(t')) + (y_m(t + t') - y_m(t')) \cos(\varphi(t')) \quad (8.30)$$

Nous avons décrit succinctement la théorie du mouvement brownien rotationnel d'aiguilles micrométriques, dans des fluides visqueux et viscoélastiques, nous avons décrit l'algorithme de suivi de particule que nous allons utiliser pour mesurer ce mouvement brownien rotationnel, ainsi que la façon dont nous allons déterminer les barres d'erreurs dans nos mesures. Nous allons à présent présenter les aiguilles et le dispositif expérimental que nous utilisons.

8.2 Les sondes, le dispositif expérimental passif

Les aiguilles que nous utilisons sont synthétisées par Jean-François Berret et son équipe, du laboratoire Matière et Systèmes Complexes. Ces aiguilles sont synthétisées par coassemblage électrostatique de nanoparticules d'oxyde de fer et de polymères de charges opposées sous application d'un champ magnétique [Fresnais et al., 2008]. Ces aiguilles sont rigides [Yan et al., 2010] et gardent une cohésion propre quand le champ n'est plus appliqué. Elles répondent aux

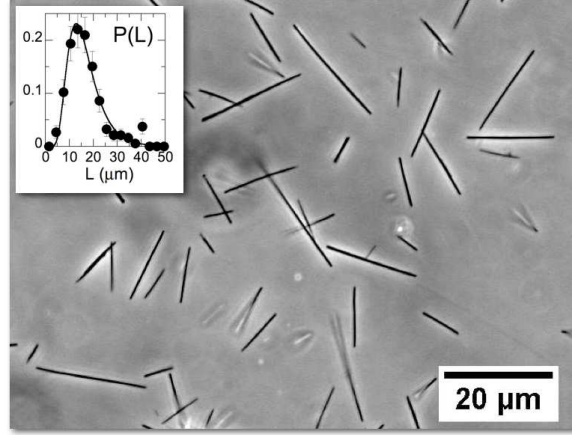


FIGURE 8.3 – Images de microscopie optique ($\times 40$) d’une suspension d’aiguille. La distribution des longueurs après synthèse peut être ajustée par une distribution log-normale (voir insert, 83 aiguilles). A cause de la grande polydispersité, environ 0.5 (définie comme l’écart-type de $\ln L$), on obtient des aiguilles dont la longueur est comprise entre 1 et 100 μm . La distribution des diamètres est mesurée en microscopie électronique. Le diamètre médian est de 0.4 μm , les rapports d’anisotropie se situant dans l’intervalle 2 – 2000. (Figure extraite de ref [Colin et al., 2012], produite par J.-F. Berret)

champs magnétiques de façon superparamagnétique [Fresnais et al., 2008]. Après leur synthèse, elle sont purifiées et dispersées dans de l’eau pure déionisée. La figure 8.3 montre une image en microscopie optique d’aiguilles en suspension après la synthèse, et la distribution de longueurs correspondantes en insert. Nous utilisons principalement deux suspensions dont les aiguilles ont des longueurs moyennes de 15 μm et 30 μm respectivement. Comme on peut le voir en insert de la figure 8.3, la dispersion des longueurs est importante, ce qui fait que les aiguilles dont nous disposons ont des longueurs comprises entre 1 et 100 μm . La distribution des diamètres des aiguilles a été mesurée par microscopie électronique. Le diamètre médian est de 0.4 μm , les rapports d’anisotropie des aiguilles s’échelonnent donc entre 2 et 2000.

Les suspensions aqueuses d’aiguilles sont ensuite mélangées aux fluides que nous souhaitons étudier (qui sont décrit en détail dans les parties 8.3 et 8.4 les concernant). La suspension d’aiguilles est ensuite introduite dans une chambre d’observation entre lame et lamelle (3 mm \times 3 mm \times 250 μm , cf. chapitre 4) scellée avec de la colle araldite pour éviter l’évaporation et la contamination de l’échantillon.

Nous utilisons le microscope Leica avec un objectif $\times 100$ à immersion à huile (NA= 1.3, distance de travail 130 μm) et la camera Eosens (enregistrant de 10 à 50 images par secondes) pour enregistrer les fluctuations thermiques des aiguilles. Nous prenons garde de fabriquer des suspensions suffisamment diluées d’aiguille pour éviter les interactions fortes entre aiguilles (il y a typiquement 5 aiguilles de $L = 10 \mu\text{m}$ au maximum dans un champ de $140 \times 170 \mu\text{m}^2$). On s’assure de plus que les aiguilles suivies sont loin des bords de l’échantillon (pas moins de 40 μm du fond, pour les plus petites). La sédimentation des aiguilles est observée comme étant négligeable sur le temps d’enregistrement. La température de l’objectif du microscope est maintenue à 0.1 $^\circ\text{C}$ près au moyen de la bague de chauffage et du système de refroidissement (cf. chapitre 4) ce qui maintient la température de l’échantillon à travers l’huile d’immersion.

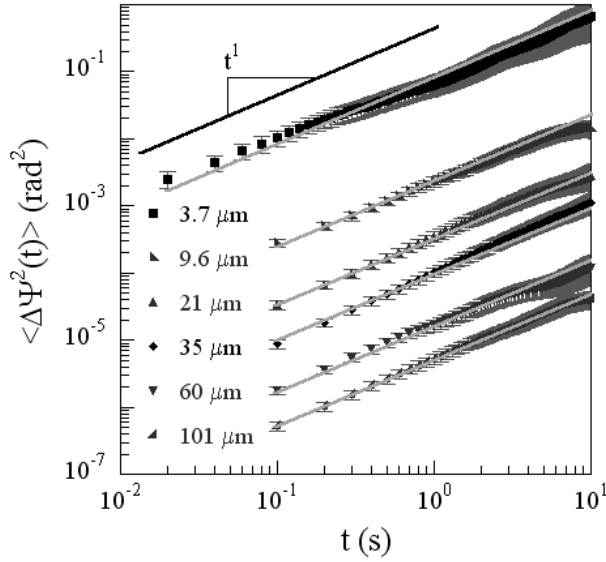


FIGURE 8.4 – Déplacement angulaire quadratique moyen (MSAD) des aiguilles en fonction du lag time, pour des longueurs d’aiguilles variant de 3 à 100 μm , dans une solution aqueuse de glycerol (fraction volumique de glycérol 50%). Le MSAD croît linéairement en temps, comme attendu dans un fluide purement visqueux. On mesure ainsi un coefficient de diffusion, qui décroît avec la longueur de l’aiguille. Les barres d’erreurs incluent les incertitudes sur L , φ , et prennent en compte la statistique finie. Des données similaires sont obtenues pour une fraction volumique en glycérol de 60%.

8.3 Mesure du mouvement brownien rotationnel dans un fluide visqueux

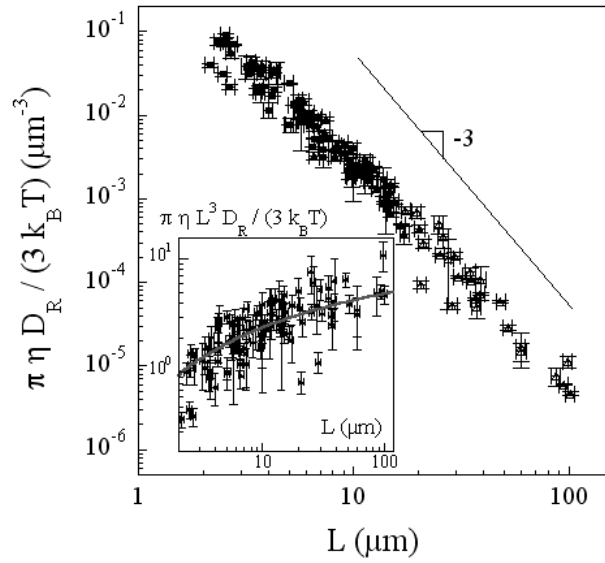
Nous allons à présent présenter la validation de notre méthode de mesure du mouvement brownien d’aiguille en 3D à partir de mesures 2D en s’intéressant à la diffusion d’aiguille dans des fluides purement visqueux.

Ceux-ci sont des mélanges de glycérol et d’eau. Les suspensions aqueuses d’aiguilles que l’équipe de J.-F. Berret synthétise sont mélangées à du glycérol pur, ce qui produit des solutions aqueuses de glycérol ou mélanges glycérol-eau, que nous appelons aussi suspensions d’aiguilles dans la suite. Le mélange glycérol-eau est un fluide purement visqueux, dont la viscosité croît avec la fraction en glycérol. Nous présenterons des résultats pour deux fractions volumiques en glycérol, 50% ($\eta = 8.33 \text{ mPa.s}$) et 60% ($\eta = 12.4 \text{ mPa.s}$), valeurs calibrées confirmées par des mesures de microrhéologie utilisant des billes de latex.

8.3.1 Mouvement brownien rotationnel

Le déplacement angulaire quadratique moyen (MSAD) des aiguilles $\langle \Delta \psi^2(t) \rangle$ est tracé en figure 8.4 en fonction du lag time t , pour des aiguilles dont la longueur est comprise entre 3 μm et 100 μm . Le MSAD croît linéairement en temps, comme attendu dans un fluide purement visqueux. On peut donc extraire de ces courbes un coefficient de diffusion rotationnel D_R en utilisant l’équation 8.31, qui prend en compte les erreurs de détection. La figure 8.5 montre le coefficient de diffusion normalisé par la viscosité et la température $\frac{\pi\eta}{3k_B T} D_R$ en fonction de la longueur mesurée de l’aiguille L . Au premier ordre, le coefficient de diffusion varie comme L^{-3} sur 5 décades. On attend d’après l’équation 8.8 une correction $g_{\text{rot}}(L/d)$ à ce premier ordre. On multiplie le coefficient de diffusion normalisé par L^3 afin de déterminer la mesure expérimentale de la fonction sans dimension $g_{\text{rot}}(L/d)$ (voir insert de la figure 8.5).

FIGURE 8.5 – Coefficient de diffusion rotationnel des aiguilles normalisé par la viscosité du fluide suspendant et la température en fonction de la longueur des aiguilles. Les mesures sont réalisées dans deux fluides de viscosités différentes. Au premier ordre, le coefficient de diffusion varie en L^{-3} , comme attendu d'après l'éq. 8.8. En insert, on voit le paramètre sans dimension $g_{rot}(L/d) = \frac{\pi\eta L^3}{3k_B T} D_R$ en fonction de la longueur de l'aiguille. La ligne en gris correspond à l'expression analytique de Broersma, en supposant un diamètre moyen de 400 nm. La large répartition des données autour de la ligne grise reflète la distribution des diamètres des aiguilles.



8.3.2 Erreurs de détection

Dans nos mesures de déplacement quadratique moyen, nous souhaitons prendre en compte les erreurs de détection, qui vont induire des erreurs sur les quantités mesurées. Pour une aiguille diffusant dans un fluide purement visqueux, dont on enregistre le mouvement avec une caméra, on peut distinguer deux types d'erreur sur le mouvement extrait [Savin and Doyle, 2005a]. Tout d'abord, le temps d'exposition fini σ de la caméra induit une erreur dynamique sur la mesure de déplacement, qui dépend de ce σ . De plus, le bruit de l'intensité détectée en chaque pixel induit une erreur statique sur la mesure de position et d'orientation de l'aiguille. Comme on a négligé l'erreur sur $\delta\varphi$ dans le calcul de nos barres d'erreurs, celles-ci ne prennent pas en compte toutes l'erreur statique de détection. Ces deux phénomènes impliquent des corrections dans l'expression du MSAD (eq. 8.6) qui se réécrit, par analogie avec les travaux de Savin et Doyle [Cheong and Grier, 2010, Savin and Doyle, 2005a] :

$$\langle \Delta\psi^2(t) \rangle = 2D_R(t - \sigma/3) + 2\epsilon_{rot}^2 \quad (8.31)$$

où ϵ_{rot} est l'erreur statique angulaire de la détection, dans des conditions expérimentales données.

On peut de la même façon prendre en compte les effets des erreurs de détection sur la mesure du mouvement brownien translationnel, en prenant en compte l'erreur statique de mesure ϵ_{transl} et le temps d'exposition de la caméra en écrivant :

$$\langle \Delta r_\varphi^2(t) \rangle = 2D_{transl}^\perp(t - \sigma/3) + 2\epsilon_{transl}^2 \quad (8.32)$$

En utilisant l'équation 8.31, on peut déterminer l'erreur de mesure ϵ_{rot} , connaissant le temps d'exposition de la caméra σ . Dans les suspensions présentées en figure 8.5, les MSAD sont linéaires en temps même à petit temps. L'erreur de mesure $2\epsilon_{rot}^2$ est alors un terme correctif petit par rapport au terme $2D_R t$ dans l'expression du MSAD 8.31, dont la détermination est elle-même soumise à des erreurs qui dans ce cas seront grandes. A partir des données de la figure 8.4, on ne peut donc espérer mesurer qu'un ordre de grandeur de ϵ_{rot} , qui est présenté en référence [Colin et al., 2012]. Pour mesurer l'erreur de mesure, nous réalisons des expériences dans un fluide très

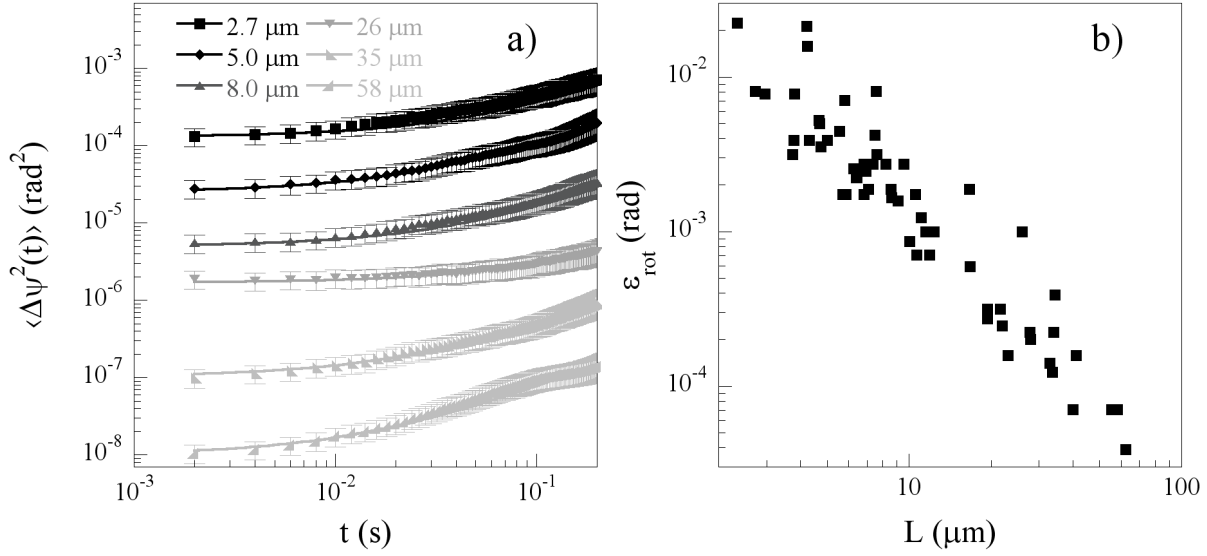


FIGURE 8.6 – (a) Mesure de déplacement angulaire quadratique moyen en fonction du lag time, dans un mélange de glycérol et d'eau (92% vol. de glycérol), pour des aiguilles de différentes tailles. A petit lag time, le MSAD forme un plateau, dû à l'erreur de détection. A grand lag time, la courbe se raccorde à un régime linéaire en temps. On ajuste les données par l'équation 8.31 (courbes en trait plein), ce qui nous permet de déterminer l'erreur statique ϵ_{rot} . (b) Erreur de mesure ϵ_{rot} en fonction de la longueur des aiguilles. L'erreur d'orientation est d'environ 4° pour une aiguille de $10 \mu\text{m}$. Les erreurs les plus importantes sont obtenues pour les aiguilles les plus courtes, où la variable ψ est connue à 8° près. Pour les aiguilles les plus longues ($L > 20 \mu\text{m}$), l'erreur est de moins de 1° .

visqueux, un mélange de glycérol et d'eau contenant 92% en volume de glycérol à $T = 25^\circ\text{C}$, dont la viscosité estimée en microrhéologie translationnelle de bille est de l'ordre de 200 mPa.s . Nous enregistrons à grande vitesse (500 images par seconde) le mouvement brownien d'aiguilles dans ce fluide. On présente en figure 8.6 le MSAD d'aiguilles de différentes longueurs. A petit lag time, on mesure un MSAD constant en temps. On n'est pas capable de résoudre le mouvement de l'aiguille, qui est trop faible. On mesure donc l'erreur de détection. En ajustant les MSAD par l'équation 8.31, on mesure l'erreur de mesure ϵ_{rot} . Elle est tracée en figure 8.6-(b) en fonction de la longueur de l'aiguille. Elle décroît quand L augmente. On mesure une erreur de 4° typiquement pour une aiguille de $10 \mu\text{m}$. Pour les plus petites aiguilles ($2 - 3 \mu\text{m}$), on mesure une erreur sur la variable angulaire ψ de 8° environ. Pour les aiguilles supérieures à $20 \mu\text{m}$, l'erreur est de moins de 1° .

8.3.3 Mesure *in situ* de la distribution de diamètre des aiguilles

Broersma a établi une expression analytique pour la fonction des effets de taille finie $g_{\text{rot}}(L/d)$ en 1960 [Broersma, 1960a, 1981]. Son intervalle de validité est $p = L/d > 4.6$, et elle s'écrit :

$$g_{\text{rot}}(p) = \ln(p) - 0.446 - \frac{0.2}{\ln(2p)} - \frac{16}{\ln(2p)^2} + \frac{63}{\ln(2p)^3} - \frac{62}{\ln(2p)^4} \quad (8.33)$$

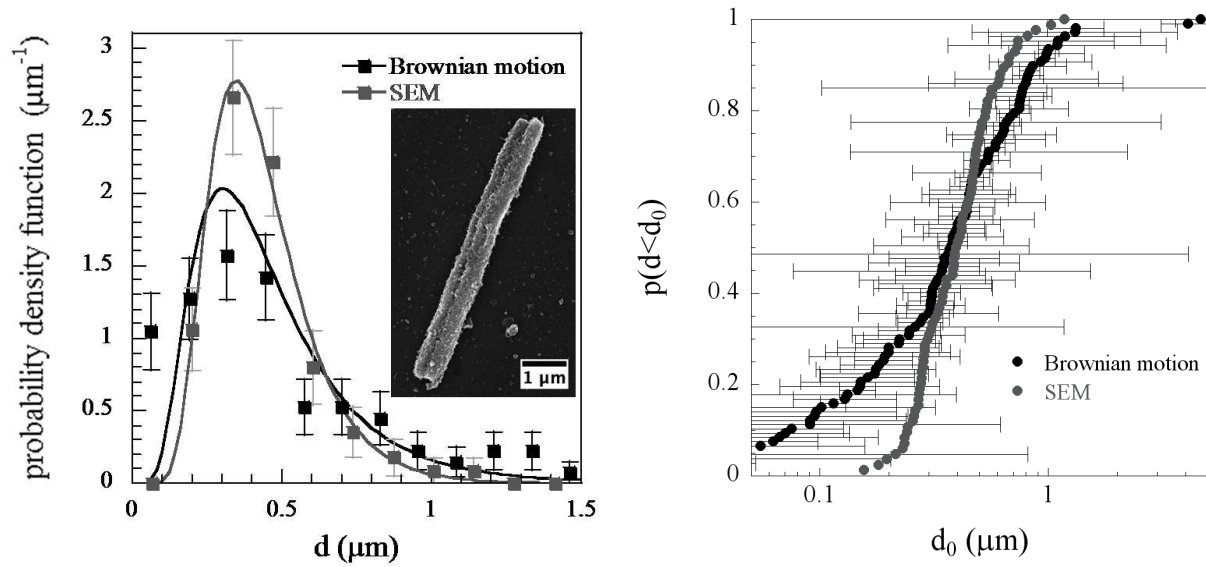


FIGURE 8.7 – (Gauche) Distributions des diamètres des aiguilles extraites des mesures de mouvement brownien rotationnel. Les distributions sont ajustées par des lois log-normales. Les diamètres moyens sont identiques, de $0.4 \mu\text{m}$. Les polydispersités, définies comme l'écart-type de la distribution de $\ln d$, sont respectivement de $\sigma_{d\text{micro}} = 0.53$ et $\sigma_{d\text{SEM}} = 0.38$. Les distributions, obtenues par deux méthodes très différentes, sont en bon accord. En insert, on peut voir une image en microscopie électronique à balayage (SEM) d'une aiguille. Les mesures de SEM sont à créditer à M. Safi. (Droite) Les distributions cumulatives de diamètre correspondant aux distributions du panneau de gauche. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs sur le coefficient de diffusion des aiguilles, qui induisent des erreurs sur le diamètre mesuré. Les deux distributions sont en assez bon accord, sauf aux plus petits diamètres.

L'insert de la figure 8.5 montre la relation de Broersma (8.33), tracée pour un diamètre (médian) de $d = 400 \text{ nm}$. La large dispersion des données autour de l'ajustement reflète la distribution des diamètres des aiguilles.

En inversant numériquement la relation 8.33, nous sommes capables de calculer un diamètre hydrodynamique pour chaque aiguille, et donc de reconstruire la distribution des diamètres. Les valeurs de $p = L/d$ que nous calculons sont situées entre 2 et 2000. Les valeurs de p que nous obtenons pour une petite proportion des aiguilles (moins de 5%) sont plus petites que l'intervalle de validité établi par Broersma ($p > 4.6$). Plus récemment, une autre expression analytique, valide pour $2 < p < 20$, a été proposée par Tirado *et al.* [Tirado *et al.*, 1984] :

$$g_{\text{rot}}(p) = \ln(p) - 0.662 + \frac{0.917}{p} - \frac{0.050}{p^2} \quad (8.34)$$

Nous utilisons cette expression pour calculer le diamètre des quelques aiguilles qui sortent du domaine de validité de la théorie de Broersma, pour lesquelles l'expression de Tirado est valide.

la distribution des diamètres obtenues à partir des mesures de mouvement brownien est tracée en figure 8.7, panneau de gauche, et comparée à la distribution des diamètres mesurée en Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM). On ajuste les distributions par la loi log-normale, ce qui nous permet de déduire le diamètre médian, égal dans les deux cas à $d = 0.4 \mu\text{m}$

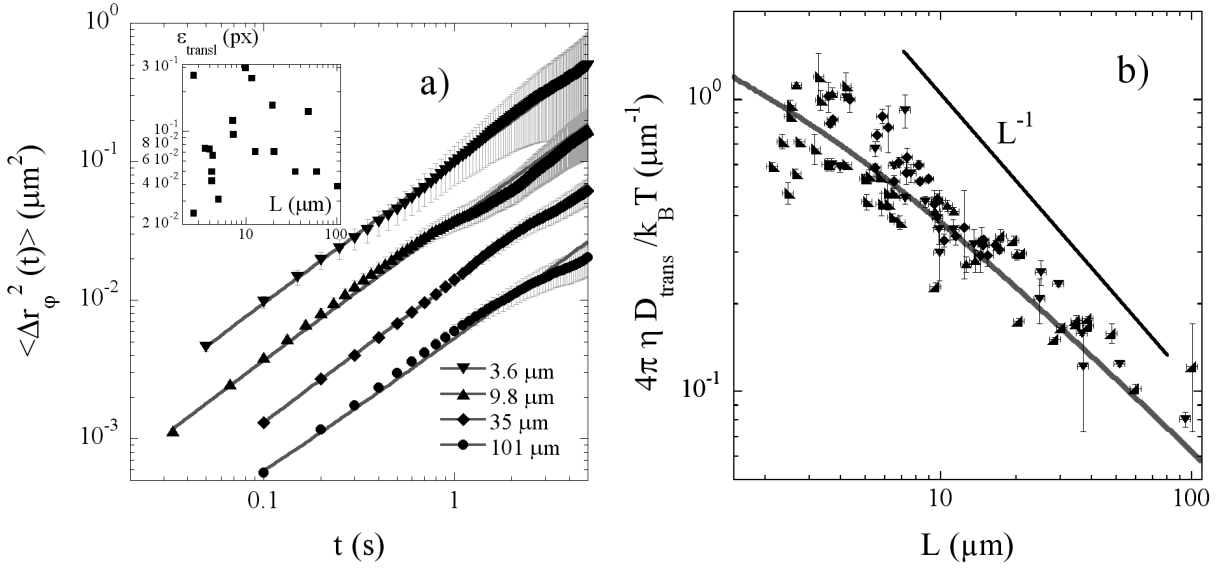


FIGURE 8.8 – (a) Déplacement quadratique moyen perpendiculaire à l’orientation du centre de masse d’aiguilles dont la longueur est comprise entre 3 et 100 μm . Le MSD croît linéairement en temps, comme attendu dans un fluide purement visqueux. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements par l’équation 8.32. Insert : erreur de mesure ϵ_{transl} pour des aiguilles de différentes longueurs. (b) Coefficients de diffusion translationnels normalisés par la viscosité et la température en fonction de la longueur des aiguilles. Le coefficient de diffusion varie en L^{-1} au premier ordre. La ligne grise correspond à l’ajustement des données par la théorie de Broersma (voir eq. 8.37). La dispersion des données autour de la valeur moyenne reflète la distribution des diamètres des aiguilles.

ainsi que les polydispersités (écart type de la distribution de $\ln d$) de $\sigma_{d\text{micro}} = 0.53$, pour la microrheologie et $\sigma_{d\text{SEM}} = 0.38$, pour le SEM. Les deux distributions sont en bon accord. Étant donné le faible nombre de points dans l’histogramme (100 environ), nous avons recours aux fonctions de distribution cumulatives pour comparer les deux distributions. Elles sont présentées en figure 8.7, panneau de droite, et sont en bon accord dans les barres d’erreur. Les écarts les plus grands apparaissent pour les plus petits diamètres, où la précision de la méthode est la plus basse, à cause de la forte non linéarité de la fonction $g_{\text{rot}}(L/d)$ en fonction de d . L’écart entre les deux polydispersités est dû au moins en partie aux erreurs de détection, qui induisent une erreur aléatoire sur la valeur de d , élargissant la distribution hydrodynamique, par rapport à la distribution de SEM.

8.3.4 Mouvement brownien translationnel

Comparons à présent les résultats obtenus pour la diffusion translationnelle à nos résultats de diffusion rotationnelle. Le déplacement quadratique moyen de son centre de masse, dans la direction perpendiculaire à l’axe de l’aiguille, est tracé en fonction du lag time en figure 8.8-(a) pour différentes aiguilles de longueur 3 à 100 μm . Il croît linéairement en fonction du lag time, comme attendu dans un fluide purement visqueux. Les données sont ajustées par l’équation 8.32, ce qui nous permet de mesurer l’erreur de mesure ϵ_{transl} ainsi que le coefficient de diffusion

translationnel des aiguilles. L'erreur translationnelle est tracée en insert de la figure 8.8-(a). Elle est plus petite que 0.3 px, dans la plupart des cas. Le coefficient de diffusion peut se mettre sous la forme (voir équation 8.21) :

$$D_{transl}^{\perp} = \frac{k_B T}{4\pi\eta L} g_{transl}^{\perp}(p) \quad (8.35)$$

où $g_{transl}^{\perp}(p)$ est une fonction sans dimension qui permet de prendre en compte les effets de taille finie. Tirado *et al.* donnent une expression de cette fonction [Tirado et al., 1984], valable pour $2 < p = L/d < 20$:

$$g_{transl}^{\perp}(p) = \ln(p) + 0.839 + 0.185/p + 0.233/p^2. \quad (8.36)$$

L'expression concurrente de Broersma est, pour $p > 4.6$ de la forme :

$$g_{transl}^{\perp}(p) = \ln(p) + 0.886 - 0.15/\ln(2p) - 8.1/(\ln(2p))^2 + 18/(\ln(2p))^3 - 9/(\ln(2p))^4. \quad (8.37)$$

On peut essayer de différencier ces deux expressions par nos mesures combinées de mouvement rotationnel et translationnel. Dans les gammes de p dans lesquelles nos aiguilles se trouvent, elles sont très proches, ce qui rend la tâche difficile.

Les coefficients de diffusion translationnels normalisés $\frac{4\pi\eta}{k_B T} D_{transl}^{\perp}$ sont tracés en fonction de la longueur des aiguilles en figure 8.8-(b). Le coefficient de diffusion translationnelle varie en L^{-1} au premier ordre, comme attendu. On a également tracé l'ajustement du coefficient de diffusion normalisé par son expression attendue, $g_{transl}^{\perp}(L/d)/L$, où g_{transl}^{\perp} suit la théorie de Broersma (équation 8.37) et le diamètre utilisé est le diamètre moyen des aiguilles, mesurées en SEM, de $d = 0.4 \mu\text{m}$. L'accord est bon. Les données sont distribuées autour de la courbe moyenne, ce qui reflète la distribution des diamètres des aiguilles. Un ajustement par la théorie de Tirado donne un accord bon lui aussi.

On compare maintenant les fonctions sans dimension $g_{rot}(p)$ et $g_{transl}^{\perp}(p)$, déterminées grâce aux mesures rotationnelles et translationnelles respectivement, tracées l'une en fonction de l'autre en figure 8.9. Etant toutes deux fonctions du paramètre p , il existe une relation implicite univoque, à forme géométrique fixée, entre g_{rot} et g_{transl}^{\perp} . Si les aiguilles ont toutes la même forme géométrique, un cylindre, ce qui est une approximation raisonnable au premier ordre seulement, au vu des images de SEM et de microscopie optique, les points doivent tous tomber sur une seule et même courbe. On trace la dépendance attendue de g_{transl}^{\perp} en fonction de g_{rot} pour les théories de Tirado et de Broersma, que l'on compare aux points expérimentaux. Chaque point de chacune de ces courbes correspond à un rapport $p = L/d$ donné. Dans les barres d'erreur, les points expérimentaux sont assez proches des 2 expressions théoriques. Les données se répartissent homogènement autour des courbes théoriques, indiquant que mesures translationnelle et rotationnelle sont en accord correct. Les données sont cependant assez fortement dispersées, et il existe de plus quelques points pour lesquels l'analyse a visiblement échoué à extraire le mouvement brownien. Notre méthode de mesure n'est pas assez précise pour nous permettre de réellement distinguer entre les deux théories de Broersma et de Tirado. Elle nous permet cependant d'estimer le rapport $p = L/d$, bien qu'avec des barres d'erreurs importantes. Les erreurs de détection seules ne permettent pas d'expliquer entièrement la dispersion des données. Les images de SEM, qui montrent que les particules de gros diamètre sont en fait des aiguilles cylindriques collées les unes aux autres, et des images de microscopie où les aiguilles sont parfois légèrement courbes, nous incite à penser que la géométrie précise de l'aiguille joue également un rôle dans la dispersion des données.

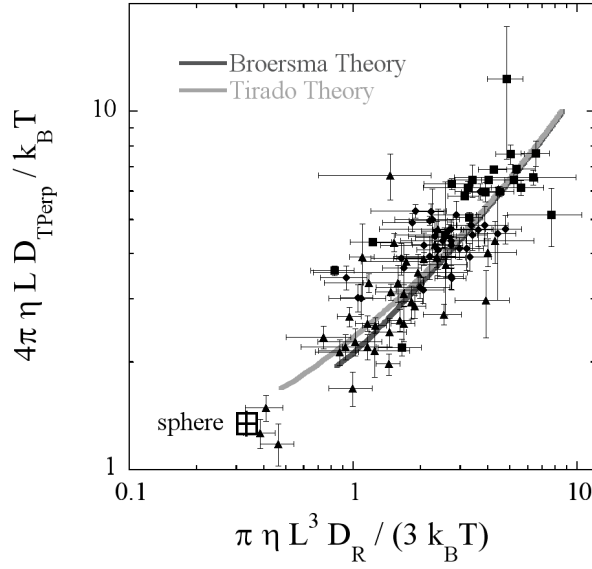


FIGURE 8.9 – Fonction d’effet de taille finie translationnelle $g_{transl}^\perp = 4\pi\eta L D_{TPerp}^\perp / k_B T$ en fonction de la fonction d’effet de taille finie g_{rot} , pour différentes aiguilles. Chacune des deux fonctions ne dépend théoriquement que du rapport L/d , à forme géométrique de l’aiguille fixée, elles sont donc en théorie fonction l’une de l’autre. On trace en gris foncé et gris clair les relations théoriquement attendues entre les fonctions g pour respectivement les théories de Broersma et de Tirado. Les points expérimentaux se répartissent autour des courbes théoriques, qui ne se distinguent que pour les rapport p assez petits, correspondant à des g_{transl}^\perp et g_{rot} petits. Dans les barres d’erreurs, environ 2/3 des points tombent sur les courbes théoriques. Il existe des points qui sont un peu éloignés des expressions théoriques et quelques points (5%) qui sont très fortement éloignés des courbes théoriques, indiquant que pour ces particules, l’analyse du mouvement brownien a échoué. On marque par une croix encadrée le point correspondant à la relation entre coefficient (normalisé) de diffusion translationnelle et rotationnelle dans le cas où la particule est une sphère. De manière intéressante, quelques points semblent assez proches de la sphère. Les 3 aiguilles correspondantes sont petites ($L < 4 \mu m$) et fines à l’observation au microscope, mais ne semblent pas du tout sphériques.

8.4 Fluide viscoélastique

Dans cette dernière section, la capacité du mouvement brownien des aiguilles à mesurer les propriétés viscoélastiques d’un matériau est testée. Ce test a été réalisé en collaboration étroite avec L. Chevy et J.-F. Berret, qui ont fourni le fluide viscoélastique et les aiguilles. Dans l’équation 8.15 qui décrit le mouvement brownien rotationnel dans un fluide quelconque, le MSAD est le produit d’un terme qui prend en compte la géométrie des aiguilles ($g(L/d)/L^3$) et d’un terme qui prend en compte la rhéologie du fluide ($J(t)$). Nous avons jusqu’à présent intensivement étudié le facteur géométrique dans une configuration rhéologique connue, nous étudions maintenant une rhéologie plus complexe.

Pour faire une étude démonstrative de la capacité de la méthode à mesurer la rhéologie, il faut faire une étude sur un fluide dont la rhéologie est bien connue et facilement modélisable. Les solutions de micelles géantes (*wormlike micelles*) présentent ces caractéristiques car elles ont

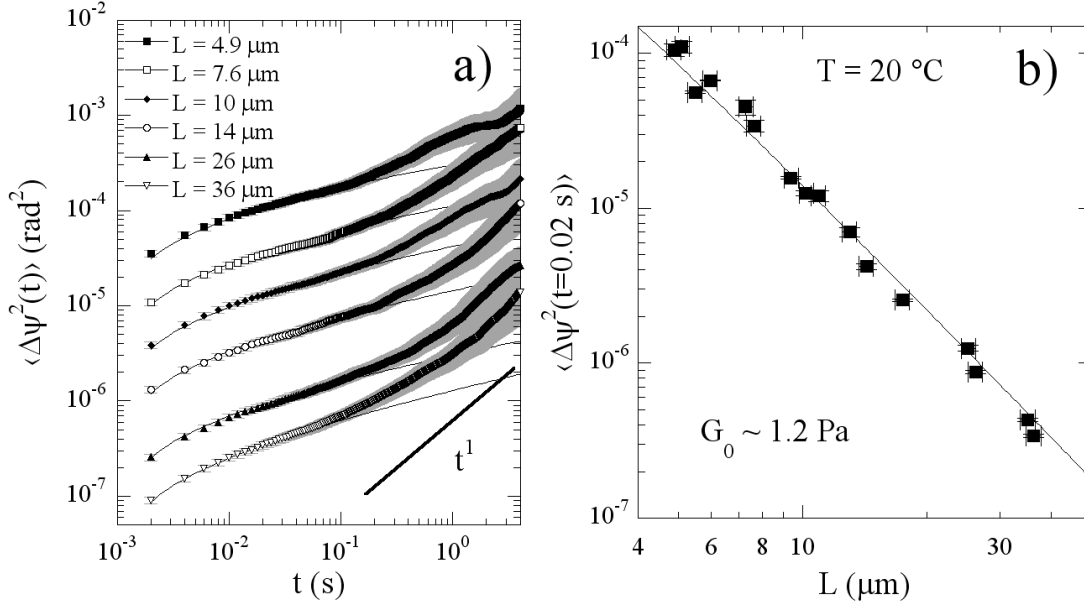


FIGURE 8.10 – Mesures de microrhéologie passive dans un fluide viscoélastique, pour des aiguilles de différentes longueurs. (a) Déplacement angulaire quadratique moyen (MSAD) $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$ d’aiguilles sondes de différentes longueurs dans le matériau. Le MSAD présente un comportement en deux temps, sous-diffusif pour les petits lag times, puis diffusif à grand lag time. Le trait plein gras indique le comportement diffusif, les traits fins sont des ajustements pour un MSAD en loi de puissance (exposant 0.2, en accord avec la littérature), corrigé des erreurs dynamiques (voir texte). (b) Le MSAD mesuré à un lag time arbitraire dans la partie sous diffusive, $t = 0.02$ s, en fonction de la longueur des aiguilles. Un ajustement par l’expression 8.15, trait plein fin, après correction pour prendre en compte les erreurs dynamiques, en approximant le comportement du fluide à $t = 0.02$ s par un comportement élastique, permet de déduire un module élastique effectif de $G_0 \simeq 1.2$ Pa, en accord avec la littérature et les mesures macroscopiques.

été étudiées intensément depuis plus de trente ans et leur comportement rhéologique peut être modélisé par le fluide de Maxwell dans une large gamme de compositions [Berret]. Nous verrons cependant que les erreurs de détections ne permettent pas de mesurer les modules élastiques de ces suspensions quand elles sont bien décrites par un fluide de Maxwell, car les modules élastiques sont trop élevés dans ces conditions. Nous en serons donc réduit à étudier une solution de micelles géantes dont le comportement approche seulement celui du fluide de Maxwell, mais présente l’avantage d’avoir une rhéologie mesurable par notre méthode.

Les erreurs de détection limite les rhéologies mesurables Avant tout, il faut remarquer que les erreurs de détection nous interdisent l’accès à une gamme de propriétés rhéologiques assez importante. En effet, en première approximation, on peut considérer que si le MSAD d’une aiguille est de l’ordre de l’erreur statique de mesure, alors la mesure des propriétés rhéologiques n’est pas possible. On ne peut donc déduire les propriétés du matériau pour une aiguille à un lag time donné que si $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle \gtrsim 2\epsilon_{rot}^2$. Utilisant l’équation 8.15, on en déduit qu’une aiguille n’est

capable de mesurer la fonction de fluage $J(t)$ au lag time t que si :

$$J(t) \leq \frac{\pi L^3 \epsilon_{rot}^2}{3k_B T g_{rot}(L/d)} \quad (8.38)$$

En utilisant les données recueillies en figure 8.6, dans le cas le moins favorable de petites aiguilles de $2 - 3 \mu\text{m}$, il faut que $J(t) \gtrsim 0.5 \text{ Pa}^{-1}$. On ne peut donc mesurer le module élastique d'un matériau (typiquement $G_0 = 1/J(0)$) si celui-ci excède 2 Pa . Dans le cas plus favorable d'une aiguille de $10 \mu\text{m}$, un module élastique de $G_0 \simeq 10 \text{ Pa}$ peut être mesuré au maximum.

Le fluide modèle de Maxwell Le fluide de Maxwell est un modèle de fluide viscoélastique pour lequel le module viscoélastique complexe s'exprime comme $\tilde{G}(\omega) = G_0 i\omega\tau_m / (1 + i\omega\tau_m)$. On introduit le module élastique G_0 et le temps de relaxation τ_m . Le fluide de Maxwell réagit d'abord élastiquement à la contrainte, puis il se met à couler visqueusement avec une viscosité $\eta_m = G_0\tau_m$, la transition entre ces deux régimes se faisant en un temps τ_m . Le déplacement angulaire quadratique moyen d'une aiguille dans un tel fluide est donné par :

$$\langle \Delta\psi^2(t) \rangle = 2 \frac{3k_B T g_{rot}(L/d)}{\pi L^3} \frac{1}{G_0} \left(\frac{t}{\tau_m} + 1 \right). \quad (8.39)$$

Aux lag times petit devant τ_m , le fluide se comporte comme un système élastique, de module G_0 , et le MSAD est constant en temps. Quand le lag time augmente, le MSAD transite aux alentours de $t = \tau_m$ d'un plateau à une dépendance linéaire en temps, comme dans un fluide visqueux de viscosité η_m .

Fluide viscoélastique utilisé Ces considérations liminaires étant prises en compte, nous essayons de tester la méthode dans un fluide viscoélastique modèle qui remplit ces conditions. Ce fluide est une suspension de micelles géantes (*wormlike micelles*) qui se comporte comme un fluide de Maxwell sous certaines conditions de concentrations [Berret]. Ces micelles sont formées du surfactant ionique chlorure de cétypyridinium (Cp Cl), et du cosurfactant Salicylate de sodium (Na Sal) en suspension dans l'eau salée. Nous avons essayé de mesurer le mouvement brownien des aiguilles dans des solutions de différentes compositions pour lesquelles le fluide se comporte exactement comme un fluide de Maxwell, mais les modules élastiques étaient trop grands pour être mesurables. Il n'est en fait pas possible d'obtenir un pur fluide de Maxwell avec ces systèmes de micelles géantes, qui possède un module élastique suffisamment faible.

Nous avons dû nous rabattre sur un fluide de plus faible module élastique qui ne se comporte pas exactement comme un fluide de Maxwell. Dans ce fluide, le rapport $[\text{Cp}]/[\text{Sal}] = 0.5$, la fraction massique de Cp-Sal est de 1% et la concentration en sel est de $[\text{Na Cl}] = 0.5 \text{ M}$. Il a été montré que ce fluide à $T = 20^\circ\text{C}$ se comporte presque comme un fluide de Maxwell avec un module élastique $G_0 \simeq 1 \text{ Pa}$ et un temps de relaxation de $\tau_m \simeq 0.1 \text{ s}$ [Berret et al., 1993]. Le fluide n'est pas un pur fluide de Maxwell car la valeur de G_0 n'est pas bien définie [Berret et al., 1993], $G'(\omega)$ croissant lentement à petit ω ¹. Aux petits temps, on s'attend donc à observer un MSAD variant lentement avec le lag time. Des mesures de rhéologie macroscopique de ce fluide ont été réalisées par L. Chevry. Elles sont en accord avec les données de la littérature [Berret et al., 1993]. Le comportement mesuré est proche du fluide de Maxwell, avec une viscosité à temps long, basse fréquence, bien définie de $\eta_{macro} = 0.15 \text{ Pa.s}$, un temps de relaxation raisonnablement bien

1. Il est constant dans un fluide de Maxwell vrai.

défini de $\tau_m = 0.14$ s, et un pseudo module élastique modérément bien défini de $G_0 = 1.1$ Pa. Pour $\omega > 1/\tau_m$, les modules élastique et de perte varient en loi de puissance $G'(\omega) \sim \omega^{0.3}$ et $G''(\omega) \sim \omega^{0.3}$. Suivant une approximation de Mason [Mason, 2000], on s'attend à ce que le MSAD présente un comportement sous-diffusif, en $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle \sim t^{0.3}$, pour $t < \tau_m$, puis transite vers un comportement diffusif à grand lag time, la transition ayant lieu pour $t = \tau_m$.

Mesure de la rhéologie du fluide viscoélastique La figure 8.10-(a) montre le MSAD d'aiguilles de différentes longueurs dans le fluide viscoélastique test. Le MSAD présente deux régimes. Aux petits lag times, le MSAD croît lentement avec le lag time, il est sous-diffusif, puis pour un lag time de $t = 0.15$ s, ne dépendant pas de la longueur de l'aiguille, on observe une transition vers un régime diffusif, un MSAD linéaire en temps. Ces observations sont en accord avec ce qui est attendu en considérant les données de la littérature et les mesures de rhéologie macroscopique, que se soit l'existence de deux régimes de comportement sous diffusif puis diffusif, ou la valeur, fixe en fonction de la longueur de l'aiguille, donc propriété du seul fluide, du temps de transition, $t \simeq \tau_m = 0.14$ s. On souhaite à présent vérifier la valeur du pseudo module élastique, de la viscosité à temps long et la dépendance temporelle du MSAD prédite à petit lag time.

Pour cela, il faut prendre en compte les erreurs dynamiques, dues au temps d'exposition fini σ de la caméra [Savin and Doyle, 2005a]. Les erreurs statiques auront une influence moindre, on ne les prend pas en compte dans l'analyse. On s'attend à ce que le MSAD à petit lag time varie comme une loi de puissance. Dans ce cas, Savin and Doyle [2005a] donnent une expression du MSD de particules sphériques corrigé du temps d'exposition fini de la caméra (équation (30) de [Savin and Doyle, 2005a]), que nous adaptons directement au cas du MSAD, en changeant simplement le facteur géométrique. Les MSAD de la figure 8.10-a) sont ajustés à petit lag time par cette expression, l'exposant de la loi de puissance étant laissé variable. L'ajustement conduit à une loi de puissance d'exposant moyen $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle \sim t^{0.2}$, variable entre 0.15 et 0.3. Cet exposant très faible indique un comportement presque maxwellien. Sa valeur est compatible avec la prédiction du MSAD réalisée à partir des mesures de rhéologie macroscopique. Nous allons maintenant mesurer un pseudo module élastique et une viscosité.

On cherche d'abord à mesurer un pseudo module élastique. La figure 8.10-(b) montre la valeur du MSAD mesurée pour un lag time au milieu du régime sous diffusif ($t = 0.02$ s) en fonction de la longueur de l'aiguille. Si le fluide était un pur fluide de Maxwell, et si les erreurs de détections étaient négligeables, on s'attendrait à ce que le MSAD, pour des lag times très inférieurs à τ_m , s'exprime sous la forme :

$$\langle \Delta\psi^2(t) \rangle = 2 \frac{3k_B T}{\pi} \frac{g_{rot}(L/d)}{L^3} \frac{1}{G_0} \quad (8.40)$$

où G_0 est le module élastique du fluide. En ajustant les données de la figure 8.10-(b) par cette expression, en utilisant pour d le diamètre moyen des aiguilles, connu par ailleurs, $d = 0.4 \mu\text{m}$, on trouve $G_0^{nc} = (1.5 \pm 0.2)$ Pa. Il se trouve que les effets de temps d'exposition fini réduisent la valeur du MSAD, de façon non négligeable, dans le régime sous diffusif [Savin and Doyle, 2005a]. En faisant le rapport de la valeur corrigée du MSAD sur sa valeur attendue à temps d'exposition de la caméra nul, d'après [Savin and Doyle, 2005a], dans le cas d'une loi de puissance $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle \sim t^{0.2}$, on trouve qu'il faut corriger la valeur G_0^{nc} de 20% pour prendre en compte les erreurs dynamiques. On trouve donc une valeur de pseudo module élastique corrigée de $G_0^c = (1.2 \pm 0.2)$ Pa, en très bon accord avec la mesure macroscopique ($G_0 = 1.1$ Pa).

Dans le cas de la viscosité à temps long, les erreurs dynamiques ne jouent presque plus aucun rôle, l'ajustement des coefficients de diffusion à temps long des aiguilles permet d'estimer directement une viscosité de la suspension de (0.18 ± 0.05) Pa.s, en accord également avec les données de la littérature et les mesures macroscopiques ($\eta = 0.15$ Pa.s).

Nous avons montré que le mouvement brownien rotationnel d'aiguilles micrométriques permet de mesurer les propriétés d'un fluide complexe modèle de faible module élastique, si les erreurs inhérentes à la microrhéologie par vidéo-microscopie sont prises en compte.

8.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons développé une méthode simple pour suivre le mouvement brownien rotationnel en trois dimensions d'aiguilles micrométriques, dans un fluide visqueux puis dans un fluide viscoélastique, à partir de la projection de l'aiguille sur le plan focal de l'objectif d'un microscope. Dans le fluide visqueux, nous avons mesuré les coefficients de diffusion rotationnel d'aiguilles en fonction de leurs longueurs, comprises entre 1 et $100\ \mu\text{m}$, soit 5 décades de coefficients de diffusion. Nous avons quantifié la résolution de notre technique, en analysant les trajectoires des aiguilles. Le déplacement angulaire quadratique moyen étant le produit d'un facteur prenant en compte la géométrie des aiguilles par un facteur prenant en compte la rhéologie du fluide, nos mesures de diffusion, dans un fluide purement visqueux nous permet d'extraire une information géométrique sur les aiguilles, la distribution de leur diamètre, que nous trouvons en bon accord avec des mesures indépendantes de microscopie électronique à balayage. Nous comparons les résultats produits par la diffusion rotationnelle des aiguilles et leur diffusion translationnelle, qui sont en bon accord. Cette technique fournit une manière simple de mesurer la diffusion rotationnelle hors du plan d'aiguilles, ce qui ouvre de nouvelles opportunité de caractériser des fluides plus complexes, et sonder les dimensions d'objets anisotropes. Nous testons la capacité de notre technique à mesurer le module viscoélastique de fluides complexes, sur un fluide modèle, une solution de micelles géantes, au comportement proche d'un fluide de Maxwell. Du fait des erreurs de détection, les fluides dont le module élastique à temps court excède quelques Pascals ne peuvent pas être caractérisés de façon satisfaisante. Dans le cas contraire, la méthode permet de mesurer le comportement viscoélastique du matériau, quand les erreurs de détection sont prises en compte, en bon accord avec les valeurs de la littérature.

Ce travail ouvre de nombreuses opportunités d'étude. Une suspension colloïdale de sphères de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre, dans un régime concentré possède un module élastique de l'ordre de, voire inférieur au Pascal, la méthode de mesure du mouvement brownien des aiguilles est donc adaptée à l'étude des propriétés de nos suspensions de sphères molles. Il est également possible d'étudier le mouvement des aiguilles dans des fluides biologiques pour en extraire les propriétés, un travail réalisé par l'équipe de J.-F. Berret. Quelques améliorations peuvent être également apportées à la méthode de détection elle-même. Il serait intéressant de modifier l'analyse d'image pour mesurer avec précision le paramètre hors plan $\sin\theta$ lors des explorations fortement hors du plan des aiguilles. L'amélioration de la limite de résolution des mesures est une voie à explorer également.

8.6 Complement : Equivalence entre équation de Langevin rotationnelle et équation de Schmolukovski

L'approche phénoménologique que nous développons au chapitre 8 pour décrire le mouvement brownien rotationnel d'aiguilles micrométrique est complémentaire de la description donnée dans le Doi et Edwards [Doi and Edwards, 1986]. Celle-ci décrit le mouvement brownien à partir de l'équation de Schmolukowski, qui décrit l'évolution de la distribution de probabilité de l'orientation d'une aiguille dans un solvant visqueux au repos, en volume, $P(\hat{\mathbf{u}}_r, t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_R} \vec{\mathcal{R}} \cdot [k_B T \vec{\mathcal{R}} P + P \vec{\mathcal{R}} U] \quad (8.41)$$

où U est un potentiel extérieur arbitraire ($U = 0$ dans la suite), et $\vec{\mathcal{R}}$ est un opérateur équivalent au gradient, donné par $\vec{\mathcal{R}} = \hat{\mathbf{u}}_r \times \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{u}}_r}$. $\vec{\mathcal{R}}$ est donné dans les coordonnées sphériques par :

$$\vec{\mathcal{R}} P = -\frac{\partial P}{\partial \psi} \hat{u}_\theta + \frac{\partial P}{\partial \theta} \hat{u}_\phi \quad (8.42)$$

où nous avons défini la dérivée partielle par rapport à ψ comme :

$$\frac{\partial}{\partial \psi} = \partial_\psi = \frac{1}{\sin \theta} \partial_\phi \quad (8.43)$$

Dans les coordonnées sphériques, on peut écrire l'équation de Schmolukowski comme :

$$\frac{\partial P(\theta, \phi, t)}{\partial t} = \frac{k_B T}{\zeta_R} [\partial_\psi^2 P + \partial_\theta^2 P + \cotan \theta \partial_\theta P] \quad (8.44)$$

Nous voulons nous assurer que ces deux approches sont équivalentes.

Partant de l'équation de Langevin 8.4, on exprime la dérivée temporelle du vecteur orientation $\hat{\mathbf{u}}_r$ comme :

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{u}}_r}{\partial t} = -\hat{\mathbf{u}}_r \times \boldsymbol{\omega}^\perp = \frac{1}{\zeta_R^\perp} (T_2(t) \hat{\mathbf{u}}_\theta - T_1(t) \hat{\mathbf{u}}_\varphi) \quad (8.45)$$

Pendant un petit interval de temps Δt , le petit changement d'orientation est donc donné par :

$$\Delta \hat{\mathbf{u}}_r = \frac{1}{\zeta_R^\perp} \int_0^{\Delta t} [T_2(t + \tau) \hat{\mathbf{u}}_\theta(t + \tau) - T_1(t + \tau) \hat{\mathbf{u}}_\varphi(t + \tau)] d\tau \quad (8.46)$$

L'orientation à un instant t ne doit dépendre que des instants antérieurs. Il y a une ambiguïté quand l'instant considéré égale le temps t lui même. On se place en convention d'Îto (comme le potentiel extérieur est nul, cela ne modifie pas les équations) :

$$\langle T_i(t') \hat{u}_j(t) \rangle = 0 \quad \text{if } t' \geq t$$

donc

$$\langle \Delta \hat{\mathbf{u}}_r \rangle = 0 \quad (8.47)$$

Considérons maintenant le second moment de la distribution de $\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$:

$$\begin{aligned} \langle \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^2 \rangle &= \frac{1}{\zeta_R^{\perp 2}} \langle \int_0^{\Delta t} d\tau \int_0^{\Delta t} d\tau' T_2(t+\tau) T_2(t+\tau') \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}}(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}}(t+\tau') \\ &\quad + T_1(t+\tau) T_1(t+\tau') \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\varphi}}(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\varphi}}(t+\tau') \\ &\quad - T_2(t+\tau) T_1(t+\tau') \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}}(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\varphi}}(t+\tau') \\ &\quad - T_1(t+\tau) T_2(t+\tau') \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\varphi}}(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}}(t+\tau') \rangle \end{aligned}$$

En considérant la convention d'Ito et le principe de causalité, les deux derniers termes de l'équation sont nul quand on applique la moyenne d'ensemble. Par des considérations similaires, on montre que :

$$\langle T_2(t+\tau) T_2(t+\tau') \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}}(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}}(t+\tau') \rangle = 2k_B T \zeta_R^{\perp} \delta(\tau' - \tau).$$

Le terme en T_1 s'exprime pareillement. On peut donc exprimer le second moment de la distribution de $\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ sous la forme :

$$\langle \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^2 \rangle = 4 \frac{k_B T}{\zeta_R^{\perp}} t \quad (8.48)$$

Comme les couples T_1 et T_2 sont des bruits blancs gaussiens, $\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ est une variable gaussienne, on peut donc exprimer sa distribution de probabilité sous la forme :

$$p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t, \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}) = p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t) = \frac{1}{4\pi D_R \Delta t} \exp\left(-\frac{\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^2}{4D_R \Delta t}\right). \quad (8.49)$$

Puisque le système est isotrope, $p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t)$ ne dépend pas de $\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ explicitement.

Si nous voulons étudier l'évolution de la distribution de probabilité que l'aiguille est une certaine orientation $\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ à un temps t , $P(\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, t)$, il faut considérer ce qu'elle devient pendant un temps Δt . L'orientation est $\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ à $t + \Delta t$ si elle était $\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} - \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ à t et elle a changé de $\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ pendant Δt , donc :

$$P(\vec{u}, t + \Delta t) = \int d\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t) P(\vec{u} - \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, t) \quad (8.50)$$

On développe la fonction $P(\vec{u} - \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, t)$ autour de $\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$:

$$P(\vec{u} - \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, t) = P(\vec{u}, t) - \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial P}{\partial \vec{u}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta u_i \mathcal{H}_{i,j}(P) \Delta u_j \quad (8.51)$$

où $\mathcal{H}_{i,j}(P)$ est la matrice Hessienne de P (restreinte au plan $(\hat{u}_{\theta}, \hat{u}_{\phi})$). Son expression en coordonnées cylindrique est donnée par :

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} \Delta u_i \mathcal{H}_{i,j}(P) \Delta u_j &= (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}})^2 \partial_{\theta}^2 P \\ &\quad + 2(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\theta}})(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\varphi}}) \left[\frac{1}{\sin \theta} \partial_{\phi} \partial_{\theta} - \frac{\cotan \theta}{\sin \theta} \partial_{\phi} \right] P \\ &\quad + (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\boldsymbol{\phi}})^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_{\phi}^2 + \cotan \theta \partial_{\theta} \right] P \end{aligned}$$

L'équation 8.50 est ensuite réécrite en :

$$\begin{aligned}
 P(\vec{u}, t + \Delta t) = & P(\vec{u}, t) + \frac{\partial P}{\partial \vec{u}} \cdot \int d\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t) \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} + \\
 & \frac{1}{2} \partial_{\theta}^2 P(\vec{u}, t) \int p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t) (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\theta})^2 d\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} + \\
 & \frac{1}{2} [\partial_{\psi}^2 + \cotan \theta \partial_{\theta}] P(\vec{u}, t) \int p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t) (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\phi})^2 d\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} + \\
 & [\partial_{\psi} \partial_{\theta} - \cotan \theta \partial_{\psi}] P(\vec{u}, t) \int p(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}, \Delta t) (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\theta}) (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\phi}) d\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} + O(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^4)
 \end{aligned}$$

les intégrales dans l'équation précédente sont des moyennes d'ensemble. Le terme linéaire en $\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}$ est nul, car $\langle \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \rangle = 0$. On peut montrer que les autres termes s'écrivent :

$$\langle (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\theta}(t))^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\zeta_R^{\perp}} \Delta t (1 + O(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^2)) \quad (8.52)$$

$$\langle (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\phi}(t))^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\zeta_R^{\perp}} \Delta t (1 + O(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^2)) \quad (8.53)$$

$$\langle (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\theta}(t)) (\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\phi}(t)) \rangle = O(\Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^4) \quad (8.54)$$

Comme $\langle \Delta \hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{r}}^2 \rangle$ est d'ordre Δt , on réécrit l'équation 8.50 en :

$$P(\vec{u}, t + \Delta t) = P(\vec{u}, t) + \frac{k_B T}{\zeta_R} \Delta t \vec{\mathcal{R}} \cdot \vec{\mathcal{R}} P + O(\Delta t^2) \quad (8.55)$$

D'où

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_R \vec{\mathcal{R}} \cdot \vec{\mathcal{R}} P \quad (8.56)$$

Partant de l'équation de Langevin, on re-dérive l'équation de Schmolukowski. Notre approche phénoménologique est donc bien équivalente à l'approche classique de la description du mouvement brownien rotationnel [Doi and Edwards, 1986].

Chapitre 9

Mesures actives rotationnelles, relation fluctuation dissipation rotationnelle

Dans ce chapitre, nous étudions la diffusion rotationnelle d’aiguilles superparamagnétiques et leur réponse sous champs oscillant. Utilisant la méthode de mesure de microrhéologie rotationnelle développée au chapitre précédent et un dispositif de forçage des aiguilles par application d’un champ magnétique, nous pouvons tester les relations de fluctuation dissipation localement. L’appareil de mesure ainsi construit est testé dans des fluides purement visqueux. Enfin nous présentons quelques résultats préliminaires de ces mesures dans des suspensions colloïdales vitreuses vieillissantes.

Contexte Notre but ultime dans cette section est d’investiguer le comportement hors équilibre de nos suspensions colloïdales de microgels thermosensibles. Dans un fluide à l’équilibre, les fluctuations thermiques des quantités physiques, comme l’orientation d’une aiguille plongée dans le fluide, sont reliée à la fonction de réponse de ces mêmes quantités physiques à un forçage ou une perturbation extérieurs, via la température du système. Ce sont les relations de fluctuation dissipation. Dans un système hors équilibre, comme un verre en train de vieillir, les relations de fluctuation dissipation ne seront en général plus valides. L’écart entre fonction de fluctuation et fonction de dissipation est une quantité d’intérêt pour la transition vitreuse [Crisanti and Ritort, 2003, Cugliandolo, 2011, Leuzzi, 2009], qui a fait l’objet d’un intense travail théorique, dans le cadre de tentatives d’extension du formalisme de la physique statistique aux systèmes hors équilibre [Calabrese and Gambassi, 2005, Cugliandolo, 2011]. Cette fonction d’écart a été mesurée par différents groupes dans un système d’argile synthétique, interagissant par répulsion électrostatique, la Laponite [Abou and Gallet, 2004, Greinert et al., 2006, Jabbari-Farouji et al., 2007, Wang et al., 2006], qui forme une phase vitreuse, dans une gamme de fractions volumiques et de pH de la suspension bien définie. Les différents résultats conduisent à des interprétations différentes et parfois contradictoires. C’est pourquoi il est intéressant de mesurer des relations de fluctuation dissipation dans notre système modèle de verre, la suspension de particules de pNIPAm.

Nous souhaitons donc mesurer une relation de fluctuation dissipation dans un verre de microgels. Nous savons que notre verre présente une dynamique hétérogène avant et après la transition vitreuse, il va donc falloir mesurer à la fois les fluctuations et la fonction de dissipation de manière résolue en espace, localement en différents endroits de l’échantillon. Pour pouvoir les comparer,

il faut également mesurer les parties fluctuation et dissipation sur les mêmes échelles de temps. Il faut également que les échelles de temps sur lesquelles nous faisons nos mesures soient pertinentes dans l'état que nous considérons (temps de relaxation du système, âge du verre, par exemple). Dans la majorité des précédentes expériences [Abou and Gallet, 2004, Greinert et al., 2006, Jabbari-Farouji et al., 2007], l'observable dont les fonctions de fluctuation et de dissipation sont mesurées est la position d'une particule sonde immergée dans le matériau. La fonction de corrélation est mesurée en mesurant simplement le mouvement brownien des particules. La fonction de réponse est mesurée en appliquant une force sur la particule à l'aide d'une pince optique. Cette méthode présente un désavantage majeur pour faire des mesures dans un verre : elle permet d'appliquer de forces en un point uniquement, elle ne permet donc pas de sonder les différents environnements dynamiques du verre simultanément. Pour dépasser cette limitation, nous utiliserons des champs magnétiques pour mesurer les fonctions de réponse. Le champ magnétique généré par un (électro)aimant peut être en effet créé uniforme sur tout l'échantillon.

Pour cela, nous allons construire un système expérimental, qui tire partie du fait que les aiguilles de la partie précédente sont superparamagnétiques, et donc répondent en orientation au champ magnétique, ainsi que du fait que nous savons mesurer la dynamique rotationnelle de ces aiguilles. Notre objectif est de tester une relation de fluctuation dissipation, portant sur l'orientation des aiguilles, dans le système modèle que nous utilisons, la suspension de microgels thermosensibles. Nous testerons notre dispositif expérimental dans un fluide à l'équilibre purement visqueux et finirons par présenter quelques résultats préliminaires obtenus dans les verres.

9.1 Relation de fluctuation dissipation rotationnelle, théorie

Dans cette section, nous écrivons une relation de fluctuation dissipation, pour le mouvement rotationnel d'aiguilles et nous détaillons la façon dont nous mesurons la partie fluctuation.

9.1.1 Relation de fluctuation dissipation

Pour écrire une relation de fluctuation dissipation rotationnelle, nous partons de l'équation de Langevin 8.10, qui décrit le mouvement rotationnel sous fluctuations thermiques d'une aiguille dans un fluide viscoélastique. Dans l'espace de Fourier, cette équation s'écrit :

$$\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)\dot{\psi}(\omega) = \tilde{T}_1(\omega) \quad (9.1)$$

où $\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)$ est la transformée de Fourier du coefficient de friction viscoélastique, $\dot{\psi}$ est la dérivée temporelle de la variable angulaire définie au chapitre 8, et T_1 est le couple aléatoire qui s'exerce sur l'aiguille. Celui-ci vérifie la relation :

$$\langle T_1(t)T_1(t') \rangle = 2k_B T \zeta_R^\perp(t - t') \quad (9.2)$$

où la moyenne est une moyenne d'ensemble. Dans l'espace de Fourier, cette équation se réécrit en :

$$\langle \tilde{T}_1(\omega_1)\tilde{T}_1(\omega_2) \rangle = 2k_B T \Re[\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega_1)] 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2) \quad (9.3)$$

où \Re est la partie réelle et $\delta(\omega_1 + \omega_2)$ est la fonction delta. Si on définit la variable $\psi(t)$ conventionnellement comme $\psi(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\psi}(t')dt'$, on peut exprimer sa transformée de Fourier à

partir de 9.1 comme :

$$\tilde{\psi}(\omega) = \frac{\tilde{T}_1(\omega)}{\zeta_R^\perp(\omega)} \frac{1}{i\omega} \quad (9.4)$$

En combinant les relations 9.3 et 9.4, on dérive la relation de fluctuation suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi(t+t')\psi(t') \rangle e^{-i\omega t} dt = 2k_B T \frac{\Re[\widetilde{\zeta_R^\perp(\omega)}]}{\omega^2 |\zeta_R^\perp(\omega)|^2} = 2k_B T \frac{\alpha''(\omega)}{\omega} \quad (9.5)$$

qui égalise, via la température, la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de ψ , qui est égale au spectre de puissance (PSD) de ψ , et la fonction de dissipation $\alpha''(\omega)$, qui est la partie imaginaire de la fonction de réponse linéaire $\tilde{\alpha}(\omega) = -1/(i\omega \zeta_R^\perp(\omega))$ ($\tilde{\alpha}$ est définie ici de façon à ce que α'' soit positif).

Si nous voulons tester les relations de fluctuation dissipation, il faut donc mesurer indépendamment le spectre de puissance et la fonction $\alpha''(\omega)$. Le spectre de puissance peut être déduit des mesures passives que nous avons décrites en section 8. C'est l'objet du paragraphe suivant.

9.1.2 Théorie de la mesure de la partie fluctuation

Dans ce paragraphe, nous décrivons les deux méthodes possibles pour la mesure du spectre de puissance, $\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi(t+t')\psi(t') \rangle e^{-i\omega t} dt$. La première méthode est la méthode directe, où la PSD est évaluée à partir de la norme de la transformée de Fourier de ψ . C'est la méthode de calcul implémentée dans les logiciels de traitements de données. La seconde méthode se sert d'une approximation du spectre de puissance de la position de sondes dans un fluide, développée par Mason [Mason, 2000, Mason et al., 1997], valide dans le cas où le déplacement quadratique moyen des sondes s'approche localement par une loi de puissance. A cause de la petite taille des trajectoires que nous considérons ($1 - 3 \cdot 10^3$ points), nous verrons que le bruit sur le spectre de puissance calculé directement est très grand. L'approximation de Mason permet de réduire fortement ce bruit, au prix d'une erreur raisonnable sur le résultat final.

Spectre de puissance à partir de la transformée de Fourier

Si un logiciel de traitement de donnée dispose d'une série temporelle $\{\psi_n | n = [0; N-1]\}$, de N mesures de la variable ψ , le pas de temps entre deux mesures successives valant δt , il calcule le spectre de puissance (la PSD) de ψ par la formule :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi(t+t')\psi(t') \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{|\tilde{\psi}(\omega)|^2}{N} \delta t. \quad (9.6)$$

On utilise ici la transformée de Fourier de ψ , $\tilde{\psi}(\omega)$, qui s'exprime comme :

$$\tilde{\psi}(\omega) = \sum_{k=0}^{N-1} \psi_k \cos(\omega k) + i \sum_{k=0}^{N-1} \psi_k \sin(\omega k), \quad (9.7)$$

avec $\omega = 2\pi n_0/N$, et $n_0 \in [0; N-1]$. Pour calculer la norme de $\tilde{\psi}$, on calcule la partie réelle et la partie imaginaire séparément, puis on somme leurs carrés. Il nous suffit donc de construire la série des ψ_n pour calculer la PSD. Nos mesures, sur un film de N images séparées d'un pas de temps

δt nous procurent N mesures de longueur L_n et $(N - 1)$ mesures de déplacements angulaires projetés $\delta\varphi_n = \varphi_{n+1} - \varphi_n$, pendant δt . Nous avons défini ψ à partir de son incrément pendant δt comme $\delta\psi_n = L_n\delta\varphi_n/L_{max}$ en section 8.1. Il y a $(N - 1)$ $\delta\psi_n$ calculables. Pour construire les N ψ_n dont nous avons besoin pour calculer la PSD, nous posons $\psi_0 = 0$, puis calculons les $(N - 1)$ autres ψ_n par incrément, $\psi_n = \psi_{n-1} + \delta\psi_n$.

Les séries temporelles dont nous disposons sont constituées de $N \simeq 10^3$ images. La PSD calculée sur un aussi petit nombre de points est fortement bruitée comme on le verra en figure 9.2 où le niveau de bruit est d'au moins un ordre de grandeur. Pour circonvier ce problème, des microrhéologues ont développé une approximation de la PSD, qui permet de réduire fortement le niveau de bruit, au prix d'une erreur raisonnable [Mason, 2000, Mason et al., 1997].

Approximation de Mason

L'approche de Mason pour le calcul de la PSD a été développée dans le cadre de l'étude du mouvement brownien translationnel de sondes sphériques. Elle tire partie d'une part de l'égalité suivante, pour $\omega \neq 0$:

$$\int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle \Delta x^2(t) \rangle dt + \int_0^{+\infty} e^{+i\omega t} \langle \Delta x^2(t) \rangle dt = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x(t)x(0) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (9.8)$$

ou x est originellement une des composantes de la position des particules sondes sphériques. On suppose que la fonction de corrélation $\langle x(t)x(0) \rangle$ est invariante par translation dans le temps pour écrire cette égalité. Cette approche utilise d'autre part l'approximation de Mason [Mason, 2000] pour calculer la transformée de Fourier unilatérale du déplacement quadratique moyen des sondes sphériques qu'il étudie :

$$\int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle \Delta x^2(t) \rangle dt \simeq \frac{1}{\omega} \langle \Delta r^2(t = 1/\omega) \rangle \Gamma(1 + \alpha(\omega)) i^{-\alpha(\omega)-1}, \quad (9.9)$$

où Γ est la fonction gamma d'Euler et $\alpha(\omega)$ est la dérivée logarithmique du déplacement quadratique moyen, prise en $t = 1/\omega$:

$$\alpha(\omega) = \left. \frac{d \ln (\langle \Delta x^2(t) \rangle)}{d \ln t} \right|_{t=1/\omega}. \quad (9.10)$$

L'équation 9.9 est exacte quand le déplacement quadratique moyen est une loi de puissance du temps ($\langle \Delta x^2(t) \rangle \propto t^\alpha$), et sa précision se dégrade à mesure que la dépendance en temps s'éloigne d'une loi de puissance. En combinant les équations 9.8 et 9.9, on peut écrire l'approximation de Mason pour le spectre de puissance :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle x(t)x(0) \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\omega} \langle \Delta r^2(t = 1/\omega) \rangle \Gamma(1 + \alpha(\omega)) \sin\left(\frac{\pi}{2}\alpha(\omega)\right). \quad (9.11)$$

Mason affirme une validité de l'approximation à 15% près dans les fluides complexes qu'il a utilisé [Mason et al., 1997].

Cette équation est en fait valable pour toute variable aléatoire scalaire x stationnaire (c'est à dire que sa fonction de corrélation est invariante par translation dans le temps). Elle est

notamment valable pour la variable ψ , ce qui nous permet de calculer le spectre de puissance de la façon suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi(t+t')\psi(t') \rangle_t e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\omega} \langle \Delta\psi^2(t=1/\omega) \rangle \Gamma(1+\alpha(\omega)) \sin\left(\frac{\pi}{2}\alpha(\omega)\right), \quad (9.12)$$

avec α valant :

$$\alpha(\omega) = \frac{d \ln (\langle \Delta\psi^2(t) \rangle)}{d \ln t} \Big|_{t=1/\omega}. \quad (9.13)$$

Pour calculer cette approximation, nous avons rédigé un programme en java calculant le MSAD $\langle \Delta\psi^2(t) \rangle$, sa pente logarithmique locale, puis en déduisant le spectre de puissance de ψ dans l'approximation de Mason.

Nous avons dérivé une relation de fluctuation dissipation rotationnelle mesurable pour des aiguilles suspendues dans un fluide à l'équilibre. Nous avons décrit les deux manières de calculer le terme « fluctuation » de la relation de fluctuation dissipation à partir du mouvement brownien rotationnel des aiguilles micrométriques. Nous allons maintenant décrire la manière de mesurer la partie « dissipation » de cette relation de fluctuation dissipation.

9.2 Forçage de l'orientation d'aiguilles superparamagnétiques grâce à des électroaimants

Pour sonder les relations de fluctuation dissipation dans un matériau, il faut le sonder de manière passive et active. Cette partie est dédiée à la présentation du dispositif de mesure active, en forçant l'orientation d'aiguilles superparamagnétiques, qui nous permet de mesurer la fonction de réponse dans le matériau que nous souhaitons étudier.

9.2.1 Des aiguilles superparamagnétiques

Les aiguilles que nous utilisons sont superparamagnétiques. Elles sont composée de particules d'oxyde de fer liées entre elles par des polymères. Les particules d'oxyde de fer possèdent des domaines de Weiss, qui sont des zones d'aimantation constante, ferromagnétique. Cependant, à température ambiante, l'interaction entre domaines magnétiques n'est pas suffisamment forte pour qu'ils s'alignent les uns avec les autres. L'agitation thermique rend aléatoires les orientations des domaines, de sorte que le moment magnétique total de l'aiguille, bien que fluctuant, est en moyenne nul. Cependant, si on applique un champ magnétique uniforme sur l'aiguille, les domaines s'alignent sur le champ et un moment magnétique est induit pour l'aiguille. Si l'angle γ entre le champ magnétique et l'axe principal de l'aiguille est non nul, le système n'est pas dans un minimum d'énergie et un couple de rappel s'exerce sur l'aiguille qui s'exprime sous la forme [Letellier et al., 1997] :

$$T_{Mag} = -\frac{V_{Rod}}{2\mu_0} \frac{\chi^2}{2+\chi} B^2 \sin(2\gamma) \quad (9.14)$$

où χ est la susceptibilité magnétique des aiguilles, V_{Rod} est le volume de l'aiguille, B est la norme du champ magnétique appliqué, et μ_0 est la perméabilité du vide. On va se servir de ce couple pour forcer l'orientation des aiguilles.

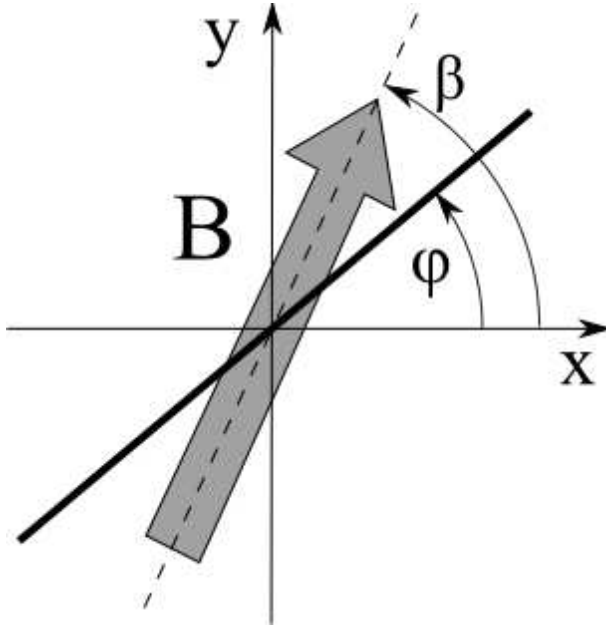


FIGURE 9.1 – Schéma des orientations angulaires pour le dispositif de forçage magnétique. L'orientation du champ magnétique \mathbf{B} est notée β et celle de l'aiguille φ . Un couple magnétique $T_{Mag} = -\kappa/2 \sin(2(\varphi(t) - \beta(t)))$ s'exerce sur l'aiguille superparamagnétique.

9.2.2 Comment mesurer la partie dissipation ?

Pour mesurer la fonction de réponse rotationnelle des aiguilles, on applique un champ magnétique uniforme sur l'échantillon, qui est toujours dans le plan (x, y) . On note φ l'angle d'orientation de l'aiguille dans le plan (x, y) , $\beta(t)$ l'orientation du champ dans ce même plan¹, et κ la constante $\kappa = \frac{V_{Rod}}{\mu_0} \frac{\chi^2}{2+\chi} B^2$. Cette constante, qui joue un rôle similaire à une constante de raideur, dépend à la fois de l'aiguille et du champ qui lui est appliqué. Dans le cas où l'orientation de l'aiguille et du champ diffèrent peu, $\sin(2\gamma) = \sin(2(\varphi - \beta)) \simeq 2(\varphi - \beta)$, le couple T_{Mag} que le champ exerce sur l'aiguille se réécrit :

$$T_{Mag} = -\kappa(\varphi(t) - \beta(t)) \quad (9.15)$$

Ecrivons l'équation d'évolution de l'aiguille, à partir de l'équation 9.1. Elle est soumise à une force de friction, viscoélastique en général, au couple extérieur $T_{Mag}\mathbf{u}_z$ et à un couple aléatoire \mathbf{T}_r . On ne s'intéresse qu'au mouvement dans le plan (x, y) , et on néglige l'inertie. L'équation d'évolution équilibre le couple de rappel magnétique, la friction viscoélastique et le couple aléatoire. La composante selon \mathbf{u}_z du théorème du moment cinétique permet d'écrire l'équation d'évolution de l'orientation sous la forme :

$$0 = - \int_{-\infty}^t \zeta_R^\perp(t-t') \dot{\varphi}(t') dt' - \kappa(\varphi(t) - \beta(t)) + T_r(t) \quad (9.16)$$

En faisant une moyenne d'ensemble de cette équation, l'évolution de l'orientation moyennée $\langle \varphi(t) \rangle$ est donnée par :

$$\int_{-\infty}^t \zeta_R^\perp(t-t') \langle \dot{\varphi}(t') \rangle dt' + \kappa \langle \varphi(t) \rangle = \kappa \beta(t) \quad (9.17)$$

1. de sorte que le champ \mathbf{B} s'écrit $\mathbf{B} = B(\cos(\beta)\mathbf{u}_x + \sin(\beta)\mathbf{u}_y$

Considérons maintenant le cas où l'orientation du champs magnétique varie sinusoïdalement en temps, à la pulsation $\omega = 2\pi f$:

$$\beta(t) = \beta_0 \sin(\omega t). \quad (9.18)$$

L'orientation $\langle \varphi \rangle$ sera elle-même sinusoïdale et déphasée en temps par rapport à β ,

$$\langle \varphi(t) \rangle = A(\omega) \sin(\omega t - \delta(\omega)). \quad (9.19)$$

On utilise les variables complexes $\tilde{\beta} = \beta_0 e^{i\omega t}$ et $\langle \tilde{\varphi} \rangle = A e^{i\omega t - \delta}$, pour résoudre l'équation 9.17 dans le cas d'un champ dont l'orientation oscille sinusoïdalement. L'équation 9.17 se réécrit dans ce cas en :

$$\left(\kappa + i\omega \widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega) \right) A(\omega) e^{-i\delta(\omega)} = \kappa \beta_0, \quad (9.20)$$

On déduit de l'équation 9.20 la partie réelle et la partie imaginaire du coefficient de friction viscoélastique :

$$\omega \Im \left(\frac{\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)}{\kappa} \right) = 1 - \frac{\beta_0}{A} \cos(\delta(\omega)) \quad (9.21)$$

$$\omega \Re \left(\frac{\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)}{\kappa} \right) = \frac{\beta_0}{A} \sin(\delta(\omega)) \quad (9.22)$$

La relation de fluctuation dissipation 9.5 que nous utilisons considère la partie imaginaire de la fonction de réponse linéaire $\tilde{\alpha}(\omega)$, qui est reliée au coefficient de friction viscoélastique par la relation $\tilde{\alpha}(\omega) = -1 / \left(i\omega \widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega) \right)$. La partie imaginaire de $\tilde{\alpha}$ s'écrit :

$$\kappa \alpha''(\omega) = \frac{\kappa \Re[\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)]}{\omega |\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)|^2} = \frac{\frac{\beta_0}{A} \sin(\delta(\omega))}{\left(1 - \frac{\beta_0}{A} \cos(\delta(\omega)) \right)^2 + \left(\frac{\beta_0}{A} \sin(\delta(\omega)) \right)^2} \quad (9.23)$$

Connaissant κ , et mesurant $A(\omega)$ et $\delta(\omega)$, nous sommes capables de mesurer la fonction de dissipation $\alpha''(\omega)$ de l'aiguille dans le fluide que nous souhaitons étudier.

Notons au passage que les coefficients $\alpha''(\omega)$ et $\widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega)$ dépendent des propriétés rhéologiques du fluide suspendant autant que des paramètres géométriques de l'aiguille, de longueur L et de diamètre d . En effet, ils sont liés au module viscoélastique complexe $\tilde{G}(\omega)$ par la relation (cf. équation 8.13) :

$$i\omega \widetilde{\zeta_R^\perp}(\omega) = \frac{\pi L^3}{3g(L/d)} \tilde{G}(\omega). \quad (9.24)$$

Connaissant κ et les paramètres de l'aiguille, il est possible de mesurer de manière active les propriétés rhéologiques du fluide suspendant.

La constante de raideur κ dépend à la fois du champ B que l'on applique à l'aiguille, et de l'aiguille elle-même, notamment de sa longueur et de son diamètre. Nous avons vu en section 8 que le diamètre des aiguilles est fortement distribué. De plus, une mesure *in situ* du diamètre, autrement que par des mesures de mouvement brownien, n'est pas possible. Comme il faut mesurer la fluctuation et la fonction réponse indépendamment lorsqu'on veut tester les relations de fluctuation dissipation, nous n'aurons pas accès au diamètre des aiguilles dans les états vitreux.

Il sera donc inutile de calibrer universellement κ , qui requiert la connaissance du diamètre. Il faut donc le mesurer. Or κ est *spécifique à l'aiguille*. Dans un fluide à l'équilibre, les relations de fluctuation dissipation sont valides, donc en mesurant le spectre de puissance, connaissant la température, on peut en déduire $\alpha''(\omega)$. Les mesures actives permettent de mesurer le produit $\kappa\alpha''(\omega)$ (voir équation 9.23). En comparant mesures actives et passives pour une même aiguille dans un fluide à l'équilibre, on détermine donc κ , pour l'aiguille considéré. Pour tester les relations de fluctuation dissipation dans des verres hors équilibre, il faut d'abord mesurer κ pour différentes aiguilles sondes, dans un fluide à l'équilibre, la suspension colloïdale de microgels thermosensibles à haute température, basse fraction volumique. Il faut ensuite diminuer la température, entrer dans la phase vitreuse hors équilibre, et faire des mesures actives et passives *sur les mêmes aiguilles*. Ceci n'est possible que parce qu'on étudie les différentes fractions volumiques sur le même échantillon.

Les expériences que nous présentons par la suite sont de deux sortes. Dans des fluides purement visqueux à l'équilibre, nous vérifions que les deux termes de la relation de fluctuation dissipation ont la même dépendance en ω , ce qui nous indique que la relation de fluctuation dissipation est valide, puis nous mesurons κ pour différents aiguilles. Dans des suspensions de microgels, nous vérifions dans les états basse fraction volumique que la dépendance en ω des deux termes de la relation de fluctuation dissipation sont identiques, ce qui nous permet de déterminer κ , puis nous comparons les termes de fluctuation et de dissipation dans les états haute fraction volumique, où, connaissant κ nous pouvons tester la validité de la relation de fluctuation dissipation.

Le dispositif permettant l'application de champ magnétique a été décrit et calibré en section 3.2. Il permet d'appliquer un champs dont la norme est constante en première approximation (B_0) et dont l'orientation β varie sinusoïdalement en temps et est donnée par l'équation :

$$\beta(t) = \frac{B_1}{B_0} \sin(\omega t + \phi_{IB}) \quad (9.25)$$

où ϕ_{IB} est un déphasage calibré. Si l'on note φ l'angle que fait l'aiguille avec l'axe \mathbf{u}_x , le couple appliqué par le champ sur l'aiguille s'écrit donc :

$$T_{Mag} = -\frac{\kappa}{2} \sin(2(\varphi(t) - \beta(t))) , \quad (9.26)$$

où κ est la constante de raideur magnétique définie plus haut (voir équation 9.15). Si l'on reste dans le régime du forçage linéaire, le couple se réécrit en :

$$T_{Mag} = -\kappa \left(\varphi(t) - \frac{B_1}{B_0} \sin(\omega t + \phi_{IB}) \right) . \quad (9.27)$$

En notant $\beta_0 = B_1/B_0$, on est dans la situation décrite par l'équation 9.20, qui permet de mesurer la fonction de dissipation $\alpha''(\omega)$, connaissant l'amplitude $A(\omega)$ et le déphasage $\delta(\omega)$ par rapport au champ magnétique, de l'orientation $\langle \varphi(t) \rangle$ de l'aiguille, qui oscille à la pulsation ω en réponse au forçage. Nous voulons mesurer cette amplitude et ce déphasage en fonction de la fréquence, pour reconstruire $\alpha''(\omega)$. Le protocole complet de mesure de la fonction de dissipation est décrit dans la section suivante.

9.2.3 Protocole complet de mesure

Nous réalisons un dispositif de test des relations de fluctuation dissipation. Nous utilisons des aiguilles superparamagnétiques, dont nous savons mesurer le mouvement brownien rotationnel.

Elles répondent aux champs magnétiques. Baignant dans un champ magnétique uniforme, elles subissent un couple quand leur orientation φ diffère de la direction du champ magnétique, qui tend à aligner les aiguilles et le champ. On peut donc appliquer un forçage sinusoïdal à leur orientation en leur appliquant un champ magnétique dont l'orientation oscille en temps, et ainsi mesurer la fonction de réponse rotationnelle de l'aiguille dans le fluide.

Pour tester la relation de fluctuation dissipation rotationnelle (eq. 9.5), on réalise le protocole suivant :

1. On mesure les fluctuations thermiques des aiguilles, conformément à la partie 8. On calcule ensuite le spectre de puissance (PSD) de la variable angulaire $\psi(t)$ définie à la partie 8. C'est le terme fluctuation de l'équation 9.5
2. On mesure la fonction de dissipation ($\alpha''(\omega)$). Pour cela :
 - (a) On applique au moyen d'électroaimants un champ magnétique dont l'orientation oscille $B_0 \mathbf{u}_x + B_1 \sin(\omega t + \phi_{IB})$, uniforme à 5% près dans l'échantillon. Les aiguilles superparamagnétiques subissent un couple de rappel quand elles ne sont pas alignées avec le champ. Ce champ a les propriétés suivantes :
 - i. B_0 est stable en temps à 2% près pour notre système de mesure
 - ii. B_1 ne dépend pas de la fréquence, aux fréquences que nous étudions, pour notre appareil
 - iii. ϕ_{IB} est le déphasage temporel, calibré, entre le champ et le courant circulant dans les électroaimants.
 - (b) L'orientation β du champ varie sinusoïdalement, comme $\beta(t) = B_1/B_0 \sin(\omega t + \phi_{IB})$. L'amplitude d'oscillation est faible $\beta_0 = B_1/B_0 \simeq 0.1$ rad, pour pouvoir rester dans le régime de la réponse linéaire.
 - (c) On mesure la réponse en orientation φ de l'aiguille en la filmant à la caméra, qui est synchronisée avec le courant alternatif alimentant les électroaimants. On extrait l'amplitude $A(\omega)$ et le déphasage $\delta(\omega)$ entre l'aiguille et le champ, en suivant les étapes pour chaque pulsation ω :
 - i. On mesure $\varphi(t)$ sur N périodes d'oscillation ($N = 20 - 500$), en prenant n images par périodes ($n = 20$ typiquement).
 - ii. On moyenne le signal sur les N périodes, pour obtenir le signal moyenné $\langle \varphi \rangle$, mesuré sur une période.
 - iii. On ajuste $\langle \varphi \rangle$ par une sinusoïde, qui permet de mesurer $A(\omega)$ et $\delta(\omega)$, en corrigeant la phase de ϕ_{IB} .
 - (d) On en déduit grâce à l'équation 9.23 la fonction de dissipation $\alpha''(\omega)/\omega$ à une constante multiplicative près, κ , qui est une constante de raideur, et qui dépend de la norme du champ magnétique ($\simeq B_0$) et de l'aiguille, notamment sa longueur L et son diamètre d
3. Il nous manque des informations *in situ* sur l'aiguille (notamment d), donc il n'est pas efficace de calibrer universellement la constante κ .
4. Dans les fluides à l'équilibre, si le spectre de puissance et la fonction $\kappa \alpha''(\omega)/\omega$, mesurée en active, sont égales à une constante multiplicative près, notre méthode de mesure est validée, la relation de fluctuation dissipation rotationnelle est vérifiée. On en déduit la constante κ pour chaque aiguille.

5. Dans les verres, on calibre préalablement κ , pour chaque aiguille sonde dans la suspension colloïdale thermosensible, à haute température, et basse fraction volumique, quand la suspension est à l'équilibre. On mesure dans le verre le spectre de puissance et la fonction de dissipation, de façon absolue car on connaît κ , pour chaque aiguille. La comparaison de ces deux fonctions permet de tester la relation de fluctuation dissipation.

9.3 Vers les relations de fluctuation dissipation dans les verres

Dans cette section, nous testons le protocole que nous avons mis au point en section 9.2.3, dans des fluides visqueux, mélange de glycérol et d'eau. Nous verrons que le protocole que nous avons mis au point appliqué dans un fluide à l'équilibre permet de calibrer le couple appliqué sur l'aiguille par le champ. Nous appliquons ensuite le protocole de mesure dans des suspensions colloïdales thermosensibles après des trempes en températures. Les résultats préliminaires que nous présentons appellent des investigations complémentaires.

9.3.1 Mesures de fluctuations et réponses dans un fluide purement visqueux

Nous mesurons les deux termes de fluctuation et de dissipation dans un fluide purement visqueux, afin d'évaluer la faisabilité de l'expérience. Les aiguilles sont dispersées dans un mélange de glycérol et d'eau (60% glycérol, 40% eau, en volume), de telle sorte que la densité des aiguilles dans la suspension soit faible. La suspension d'aiguilles est ensuite introduite dans un petit échantillon, entre lame et lamelle de microscope, qui peut se loger entre les pièces polaires de nos électroaimants (voir figure 3.4-(a)). Dans un premier temps, le mouvement brownien des aiguilles est mesuré sans champ appliqué, à partir duquel on va mesurer la partie « fluctuation » de la relation 9.5. On mesure ensuite le mouvement forcé de aiguilles dont on déduit la partie dissipation.

Nous allons tout d'abord parcourir tout le processus de mesure pour une aiguille donnée ($L = 7.3 \mu\text{m}$) et une valeur du champ magnétique de forçage ($B = 16.5 \text{ mT}$), afin d'explicitier la démarche que nous suivons, pour déterminer la constante κ .

La figure 9.2-(a) présente la mesure du spectre de puissance de la variable angulaire ψ pour une aiguille de $L = 7.3 \mu\text{m}$ dans le fluide visqueux décrit précédemment. Les deux manières de le mesurer sont présentées, directement (équation 9.6) ou grâce à l'approximation de Mason (équation 9.12). Les deux techniques de mesure sont en bon accord quantitatif. Le calcul direct conduit cependant à une PSD fortement bruitée (le bruit s'étend sur presque deux ordres de grandeur). La courbe obtenue grâce à l'approximation de Mason est très peu bruitée. Cela met en évidence l'intérêt d'utiliser l'approximation de Mason pour mesurer la PSD. La PSD s'écrit dans le cas d'un fluide purement visqueux comme :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi(t+t')\psi(t') \rangle_{t'} e^{-i\omega t} dt = 2 \frac{k_B T}{\zeta_R^\perp \omega^2}, \quad (9.28)$$

où ζ_R^\perp est le coefficient de friction rotationnel de l'aiguille dans le fluide visqueux. La dépendance en ω^2 de la PSD que nous mesurons sur trois décades en ω , pour chacune des courbes, indique que notre mesure est bonne.

Nous reproduisons la mesure présentée à la figure 9.2-(a) plusieurs fois. La figure 9.2-(b) présente la PSD calculée des deux manières, moyennée d'ensemble sur 5 mesures indépendantes

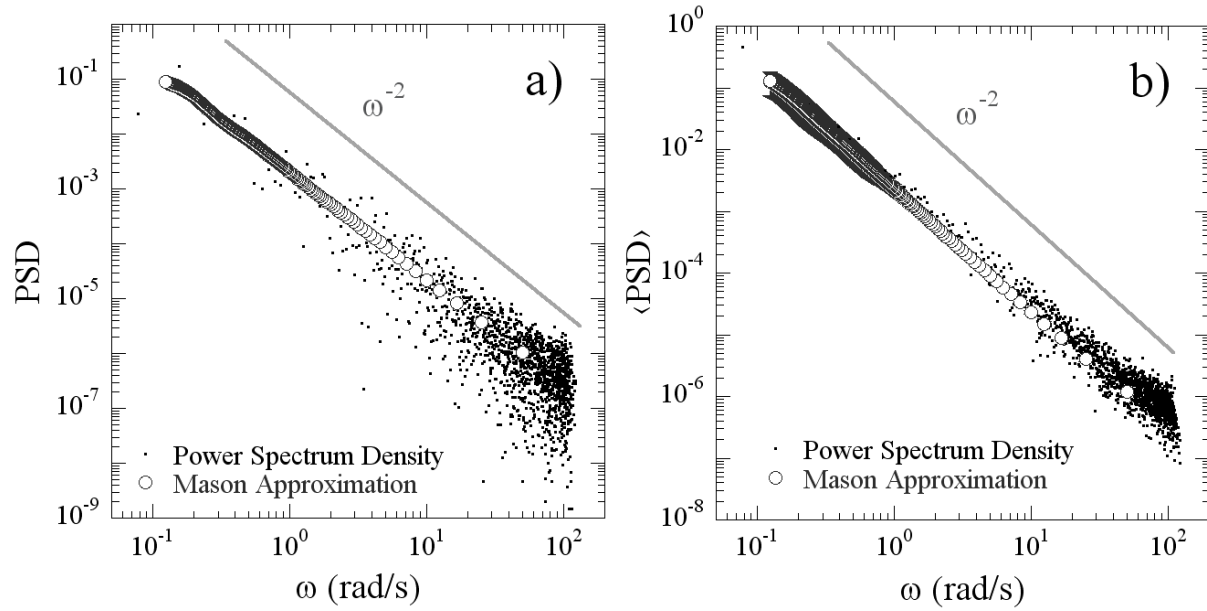


FIGURE 9.2 – (a) Spectres de puissance (PSD) de l’orientation d’une aiguille de longueur $L = 7.3 \mu\text{m}$, en fonction de la pulsation ω . Le spectre de puissance calculé directement à partir de la transformée de Fourier de la variable angulaire ψ est comparé à l’approximation de Mason (eq. 9.12). L’accord entre les deux manières de calculer est excellent. Les deux fonction varient comme ω^{-2} , comme attendu dans un fluide purement visqueux. Le spectre de puissance calculé directement est fortement bruité. (b) Moyenne du spectre de puissance sur 5 réalisations de la mesure passive, pour la même aiguille. Le bruit sur la PSD calculée directement est fortement réduit. En calculant la variance des PSD calculées dans l’approximation de Mason, nous évaluons et montrons les barres d’erreur relatives à cette PSD. Celles-ci sont très petites, indiquant une bonne reproductibilité de la mesure.

réalisées sur la même aiguille. La moyenne d’ensemble de la PSD calculée directement présente un bruit fortement réduit (il est d’un ordre de grandeur au maximum). Par ailleurs, en calculant la variance de la PSD dans l’approximation de Mason, on peut évaluer les barres d’erreur sur cette PSD, qui sont montrées en figure 9.2-(b). Elles sont de typiquement 10%, à haute fréquence, où la statistique de calcul est la meilleure.

Nous avons mesuré de deux façons différentes le spectre de puissance de la variable angulaire ψ . L’approximation de Mason permet de mesurer la PSD avec une bonne précision, tout en évitant le bruit inhérent au calcul direct du spectre de puissance, qui provient du nombre de pas de temps relativement faible ($\sim 10^3 - 10^4$) sur lequel ψ est mesuré.

Nous mesurons à présent la réponse de l’aiguille au forçage magnétique décrit en section 9.2.3. La figure 9.3-(a) présente l’angle $\varphi(t)$ de l’aiguille, mesuré en fonction du temps synchronisé avec le champ B , pour une oscillation sinusoïdale du champ magnétique à trois fréquences (0.1 Hz, 2 Hz, 20 Hz). on peut identifier deux composantes dans l’angle en fonction du temps, une composante sinusoïdale à la fréquence d’excitation et une composante aléatoire résultant du bruit thermique. La composante sinusoïdale est grande à basse fréquence et domine le signal. Elle est petite à haute fréquence où le bruit domine. Nous désirons éliminer la composante aléatoire.

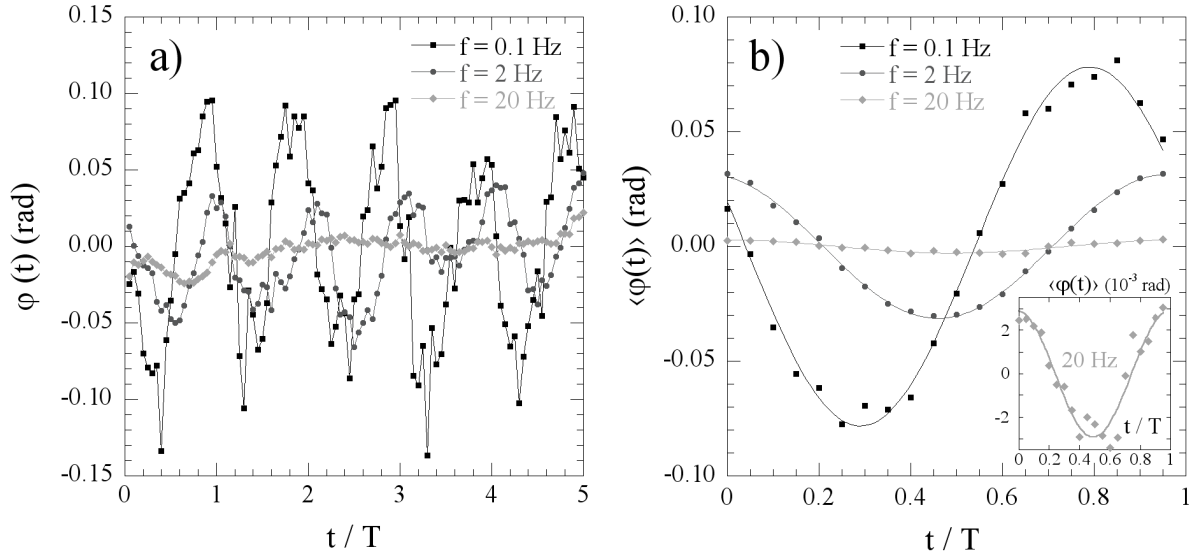


FIGURE 9.3 – Dans un mélange glycérol eau, un fluide purement visqueux à l  quilibre (a) Orientation ϕ de l’aiguille forcée sinusoïdalement par un champ magnétique oscillant à la pulsation $\omega = 2\pi f$, en fonction du temps, normalisé par la période des oscillations $T = 1/f$, pour trois fréquences d’oscillation. L’orientation est la somme d’une partie oscillante, la réponse, et d’une partie aléatoire générée par le bruit thermique. A basse fréquence, la réponse est de grande amplitude et le déphasage entre le champ et ϕ est faible. Quand la fréquence augmente, l’amplitude de la réponse diminue et le déphasage augmente. A 20 Hz, la réponse est très petite devant le bruit thermique. (b) Moyenne sur les N périodes de l’orientation de l’aiguille, $\langle \phi \rangle$, en fonction du temps normalisé par la période des oscillations, à différentes fréquences d’excitation. Ici, $N = 20$ pour les trois fréquences considérées. La moyenne permet de diminuer le bruit. On ajuste les courbes par des sinusoïdes (courbes en trait plein), ce qui permet de mesurer l’amplitude $A(\omega)$ et le déphasage $\delta(\omega)$. Les ajustements sont bons jusqu’aux plus hautes fréquences (voir insert).

Pour cela nous calculons la moyenne de l’angle sur les périodes :

$$\langle \phi(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \phi(t + iT), \quad (9.29)$$

où T est la période du signal, N est le nombre total de périodes d’oscillation sur lequel nous faisons la mesure ($N = 20$ dans la figure 9.3), et $0 \leq t < T$. Nous éliminons ainsi la composante aléatoire, pour ne récupérer que la composante périodique.

La figure 9.3-(b) présente l’orientation moyennée sur les périodes $\langle \phi(t) \rangle$ en fonction du temps sur une période pour les trois fréquences correspondantes. Pour les trois fréquences, même les plus élevées, la moyenne sur les périodes permet d’obtenir un signal bien ajusté par une sinusoïde. On mesure ainsi l’amplitude $A(\omega)$ de la réponse et le déphasage $\delta(\omega)$ entre l’aiguille et le champ (voir équation 9.20).

Nous présentons en figure 9.4 l’amplitude $A(\omega)$ de la réponse angulaire de l’aiguille au champ oscillant (panneau (a)) et le déphasage $\delta(\omega)$ entre l’aiguille et le champ (panneau (b)), en fonction de la fréquence, pour notre aiguille test ($L = 7.3 \mu\text{m}$) dans le fluide test purement visqueux, à

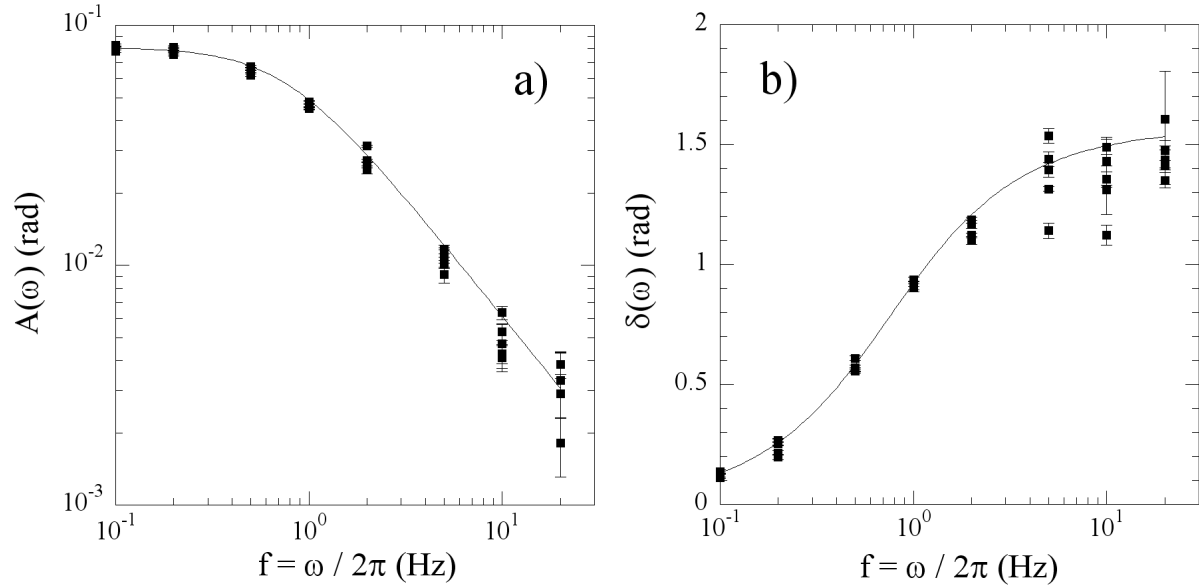


FIGURE 9.4 – (a) Amplitude de la réponse en orientation d’une aiguille ($L = 7.3 \mu\text{m}$) à une excitation par un champ magnétique oscillant, en fonction de la fréquence d’excitation, dans un mélange glycérol-eau, fluide purement visqueux à l’équilibre. (b) Déphasage entre l’orientation et le champ (corrigé de ϕ_{IB} , voir texte) en fonction de la fréquence. (a-b) A chaque fréquence, on reporte le résultat de la mesure pour 5 réalisations de cette mesure, pour une même aiguille. Les courbes en trait plein représentent l’ajustement par la fonction attendue théoriquement dans un fluide purement visqueux (voir équation 9.31 et 9.32). Les deux ajustements conduisent à une même valeur de $\zeta_R^\perp/\kappa = 0.21 \pm 0.01$ s, pour l’aiguille considérée.

l’équilibre. Dans ce genre de fluide, l’évolution de l’angle est gouvernée par l’équation suivante (voir équation 9.17) :

$$\zeta_R^\perp \langle \dot{\varphi}(t) \rangle + \kappa \langle \varphi(t) \rangle = \kappa \beta(t) \quad (9.30)$$

On peut déduire de cette équation l’expression de l’amplitude et du déphasage, donné par :

$$A(\omega) = \frac{\beta_0}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \quad (9.31)$$

$$\delta(\omega) = \arctan(\omega\tau) \quad (9.32)$$

où $\tau = \zeta_R^\perp/\kappa$, le rapport du coefficient de friction rotationnel de l’aiguille sur la constante de rappel magnétique, et β_0 est l’amplitude de l’oscillation angulaire du champ magnétique. Dans l’expérience que nous considérons pour cette figure, $\beta_0 = 0.081$ rad. Le très bon ajustement de l’amplitude et du déphasage par les équations 9.31 et 9.32 conduisent à la même valeur de τ (ici $\tau = 0.21 \pm 0.01$ s). Pour les hautes fréquences où l’amplitude de $\langle \varphi \rangle$ est faible, les mesures de l’amplitude et de la phase surtout sont soumises à des incertitudes importantes.²

2. La mesure du déplacement angulaire quadratique moyen dans le cas passif permet de déterminer le coefficient de diffusion des aiguilles $D_R = 2k_B T/\zeta_R^\perp$. On peut ainsi en déduire une première détermination de κ , qui nous servira de référence, $\kappa = 4.2 \cdot 10^3 k_B T$

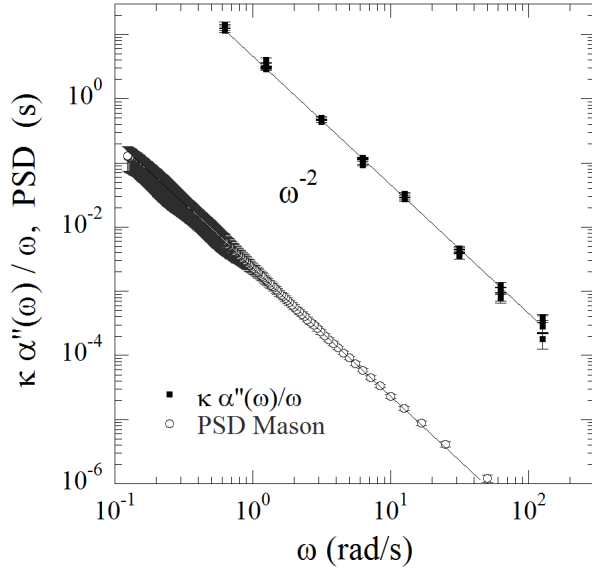


FIGURE 9.5 – Comparaison du spectre de puissance (PSD), calculé dans l’approximation de Mason, et de la fonction de dissipation, au facteur κ près, pour une aiguille dans un mélange 60–40 glycérol / eau. Les deux fonctions varient en ω^{-2} , comme attendu dans un fluide purement visqueux. Cette loi d’échelle nous permet de valider notre dispositif expérimental de mesures actives et passives. Nous pouvons comparer la PSD et la fonction de dissipation sur 2 décades en fréquence. Dans des   tats vitreux, nous pourrions sonder la validité de la relation fluctuation dissipation rotationnelle, sur une telle gamme de fréquence. La comparaison des deux fonctions, en supposant la relation fluctuation dissipation valide, permet de déterminer la raideur du couple magnétique, pour l’aiguille et le champ considéré, qui est de $\kappa/k_B T = 4.1 \cdot 10^3$.

Nous déduisons de l’amplitude et de la phase, la fonction de dissipation (   la constante de rappel magnétique κ près) $\kappa \alpha''(\omega)/\omega$, à partir de l’équation 9.23, pour l’aiguille de démonstration que nous utilisons. Cette fonction est tracée en fonction de ω en figure 9.5, où elle est comparée au spectre de puissance (calculé dans l’approximation de Mason) de la figure 9.2. On peut comparer les deux fonctions que nous avons mesurées sur deux ordres de grandeur en fréquence, entre 0.5 et 50 rad/s. Les échelles de temps que nous sondons avec notre dispositif expérimental sont donc comprises entre 0.1 et 10 s.³ Les deux fonctions varient avec la fréquence d’excitation ω en ω^{-2} , comme attendu dans un fluide purement visqueux. Ceci valide la capacité de notre dispositif expérimental, et de notre analyse des données qu’il fournit, à mesurer la fonction de dissipation de l’aiguille dans le fluide. En comparant fluctuation et dissipation, nous déterminons la valeur de la constante de rappel magnétique κ , qui, pour cette aiguille de $L = 7.3 \mu\text{m}$ et le champ appliqué ($B_0 = 16.5 \text{ mT}$), vaut $\kappa = 4.1 \cdot 10^3 k_B T = 1.7 \cdot 10^{-17} \text{ J}$.⁴

Nous avons parcouru pour une aiguille dans un fluide purement visqueux tout le processus de mesure permettant de déterminer les parties fluctuation et dissipation (   une constante de rappel magnétique près) de la relation de fluctuation dissipation. Dans le fluide purement visqueux, cela nous permet de calibrer, pour cette aiguille, au champ magnétique de forçage donné, la constante de rappel magnétique κ .

Le tableau 9.1 présente quelques mesures de coefficient de rappel magnétique pour des aiguilles de différentes longueurs auxquelles on applique des champs magnétiques de différentes normes. Les tendances que nous observons sont une croissance de κ quand le champ appliqué

3. Le temps de relaxation dans nos suspensions collo  idales de pNIPAm diluées (temps de diffusion des particules sur leur rayon)   tant de 0.5 s environ, on peut espérer investiguer la relation de fluctuation dissipation dans le pNIPAm aux échelles de temps de relaxation pour les deux premières décades de l’augmentation du temps de relaxation, quand la fraction volumique augmente.

4. On remarque que cette valeur est identique à la valeur déterminée grâce à la figure 9.4, prenant en compte le fait que le fluide est purement visqueux. Ceci confirme que nos analyses numériques (approximation de Mason, calcul de la fonction de dissipation) sont correctes

	1	2	3	4	5
$L(\mu\text{m}) (\pm 0.1)$	2.8	5.9	5.4	7.3	7.6
$B \text{ (mT)} (\pm 0.2)$	18.7	16.5	18.7	16.5	18.7
$\kappa/(10^3 k_B T) (\pm 0.1)$	2.2	3.0	5.6	4.1	6.1

TABLE 9.1 – Coefficient de rappel magnétique mesuré en comparant mesures actives et passives, dans un fluide purement visqueux, à l’équilibre, pour quelques aiguilles. Le coefficient de rappel magnétique croît avec la longueur de l’aiguille et la norme du champ appliqué, comme attendu.

augmente, à longueur d’aiguille constante, et une croissance de κ quand la longueur de l’aiguille augmente à champ constant comme attendu car $\kappa = \frac{V_{\text{Rod}}}{2\mu_0} \frac{\chi^2}{2+\chi} B^2$. L’étude en détail des dépendances du coefficient κ n’est pas nécessaire à l’objet de cette thèse. Nous ne nous focalisons pas davantage sur ce coefficient. Retenons que les relations de fluctuation dissipation dans un fluide à l’équilibre permettent de le calculer.

Dans cette partie nous avons développé un dispositif de mesure de la réponse rotationnelle d’une aiguille superparamagnétique immergé dans un fluide sous application d’un forçage par un champ magnétique. Les mesures couplées de microrhéologie passive et active rotationnelle permettent dans un fluide à l’équilibre de calibrer pour chaque aiguille le dispositif. Nous l’avons démontré dans un fluide visqueux à l’équilibre, un mélange de glycérol et d’eau. La prochaine étape sera d’investiguer les relations de fluctuation dissipation dans les suspensions de microgels. Pour cela, on calibre le coefficient de raideur du forçage magnétique pour chaque aiguille dans une suspension à haute température, basse fraction volumique, où le système est à l’équilibre, puis l’on mesure les fluctuations thermiques et la réponse à un forçage dans la même suspension, pour les mêmes aiguilles dans une suspension trempée à basse température, haute fraction volumique, au cours du vieillissement. Jusqu’à présent seuls quelques résultats préliminaires ont été obtenus. Un exemple de ces résultats est présenté ci-dessous.

9.3.2 Etats vitreux

Dans cette dernière partie, nous présentons les premiers résultats préliminaires obtenus sur des matériaux vitreux vieillissants. Nous étudions le vieillissement d’une suspension colloïdale de microgels dont nous sondons la dynamique grâce aux aiguilles micrométriques. Cette suspension est composée de particules « s750 » et « S3 » en proportion numérique relative (95/5). Ce système possède des propriétés similaires au mélange binaire étudié aux chapitres 6 et 7. Il peut cependant cristalliser si la fraction volumique est suffisamment faible. Des trempes suffisamment rapides vers des fractions volumiques suffisamment élevée préviennent ce phénomène.

L’échantillon est préparé en mélangeant 10% d’une suspension d’aiguilles dont la longueur nominale est de 10 μm , (soit des longueurs comprises entre 4 et 30 μm) et 90% de la suspension binaire de microgels décrite au paragraphe précédent. La suspension ainsi formée est introduite dans un échantillon de petite taille, décrit en section 3.2, puis l’échantillon est installé entre les pointes de l’électroaimant. L’échantillon est chauffé avec l’électroaimant sur la plaque Peltier, à la température initiale de la trempe, $T = 29^\circ\text{C}$, puis déposé sur l’objectif $\times 100$ maintenu à la température cible de la trempe, qui dans l’exemple que nous présentons en détail vaut $T = 23^\circ\text{C}$. L’équilibration des températures est réalisée en quelques secondes et le système que nous formons est vitreux. Nous mesurons pour différents âges du système les fluctuations et

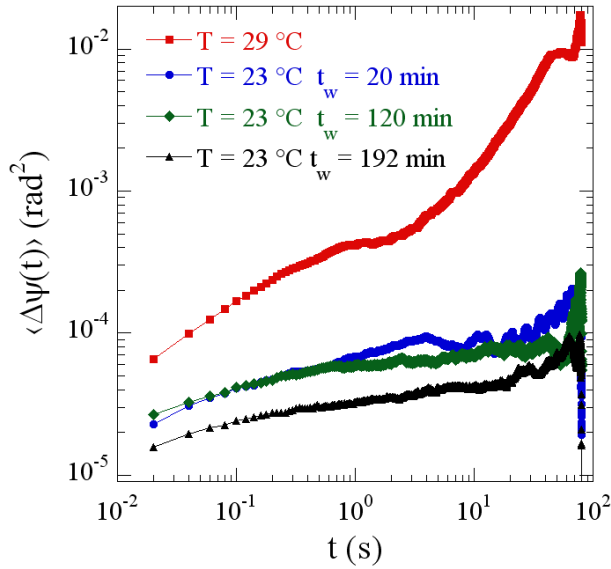


FIGURE 9.6 – Le déplacement angulaire quadratique moyen d’une aiguille ($L = 7.0 \mu\text{m}$) dans un état haute température où le système est liquide, et après une trempe de $T = 29^\circ\text{C}$ à $T = 23^\circ\text{C}$. Le MSAD est sous diffusif. Il est presque constant après la trempe. Il forme un plateau, que nous interprétons comme l’effet d’un système bloqué. Les particules de microgels autour de la particule étant bloquées, elles forment une cavité dans laquelle l’aiguille vibre autour de sa position d’équilibre.

la fonction de dissipation d’aiguilles dans le champ de vue. La mesure totale dure 18 minutes. Après plusieurs heures de trempes l’échantillon est réchauffé, lentement, jusqu’à $T = 29^\circ\text{C}$, où l’on mesure les fluctuations et la fonction de dissipation des mêmes aiguilles, que l’on a pris soin de conserver dans le champs de vue. Une seule aiguille a été conservée dans le champs de vue dans l’exemple que nous montrons.

La figure 9.6 montre le déplacement angulaire quadratique moyen (MSAD) de l’aiguille pour une trempe entre $T = 29^\circ\text{C}$ et $T = 23^\circ\text{C}$. À $T = 29^\circ\text{C}$, le MSAD est tout d’abord sous diffusif, pour les petits lag times, puis sa pente augmente aux grands lag times, où il adopte un comportement plus diffusif. Après la trempe, le MSAD diminue, pour atteindre une valeur plus élevée que, mais néanmoins proche de, la valeur du MSAD minimale mesurable du fait des erreurs de détections. Le MSAD présente un plateau aux grands lag times, dont la valeur diminue avec l’âge du système. Le comportement, observé pour les quelques trempes que nous avons réalisées, indique que les aiguilles dans le verre sont bloquées dans la cavité que forment les microgels qui entourent l’aiguille. Sur les échelles de temps sur lesquelles le MSAD est mesuré, aucune diffusion rotationnelle à temps long des aiguilles n’est observée, indiquant que le temps de relaxation du système est plus grand que 100 s à $T = 23^\circ\text{C}$.

En appliquant la procédure décrite précédemment, on mesure dans les différents états du système la fonction de dissipation et le spectre de puissance de l’orientation de l’aiguille. Ces deux fonctions sont présentées en figure 9.7. Pour $T = 29^\circ\text{C}$, la fonction dissipation et le spectre de puissance présentent la même dépendance en fréquence sur la décade et demi où ces fonctions sont comparables. Cela permet de déterminer la constante de rappel magnétique de l’aiguille $\kappa = 2.1 \cdot 10^{-17}$ J. On va ainsi pouvoir comparer les fonctions de fluctuation et de dissipation dans le verre.

La figure 9.8 présente la comparaison entre fonctions de fluctuation et de dissipation normalisées par κ . De façon intéressante, le spectre de puissance semble plus élevé que la fonction de dissipation dans la gamme de fréquence entre 1 et 10 Hz. Si cet écart était significatif, il indiquerait une température effective relative T_{eff}/T plus grande que 1 comme attendu dans les matériaux vitreux vieillissants. Cependant, il faut signaler que quelques autres expériences ont

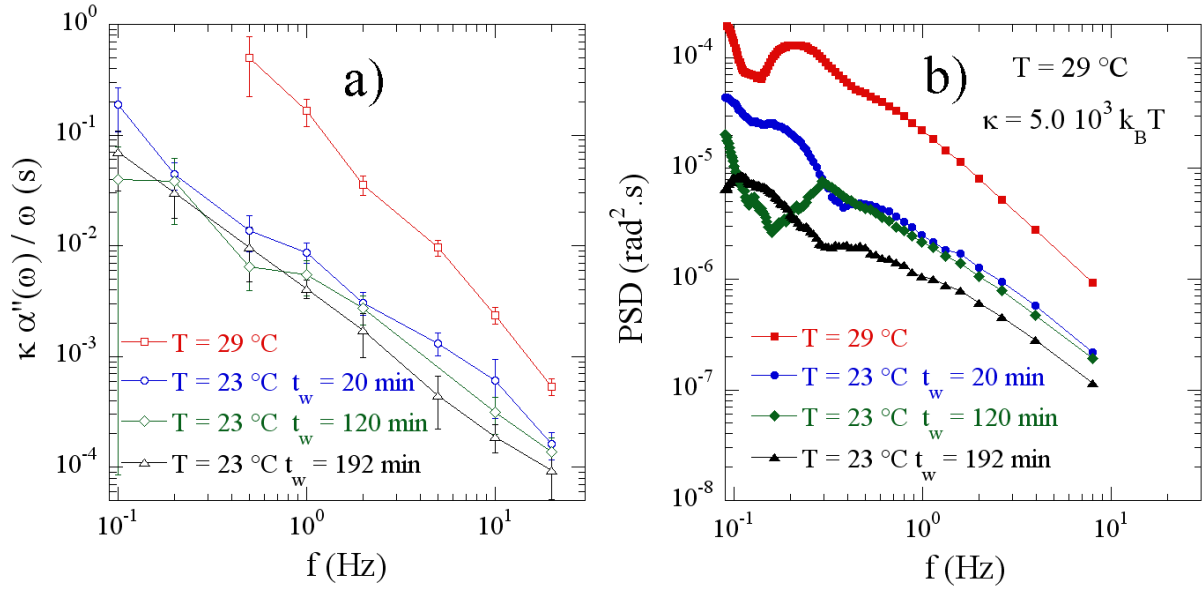


FIGURE 9.7 – (a) Fonction de dissipation mesurée à partir des mesures actives, avant et après une trempe d’une suspension de microgels thermosensibles. (b) Spectre de puissance de la variable angulaire ψ , dans les mêmes conditions. La mesure à $T = 29^\circ\text{C}$ permet de déterminer la raideur du couple de rappel de l’aiguille, de $\kappa = 5.0 \cdot 10^3 k_B T$ pour l’aiguille et le champ appliqué.

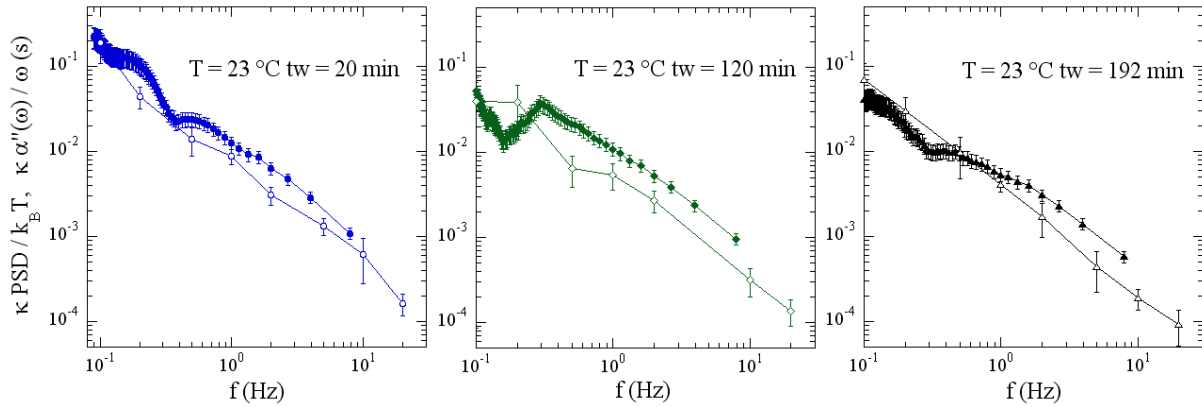


FIGURE 9.8 – Comparaison entre les spectres de puissance et les fonctions de dissipation, normalisés par κ , dans les trois âges investigués, $t_w = 20$ min., $t_w = 120$ min. et $t_w = 192$ min. Les spectres de puissances sont légèrement supérieurs aux fonctions de dissipation, ce qui suggère l’existence d’une possible température effective. La limite de résolution du MSAD est à prendre en compte, elle peut jouer un rôle. Seul $t_w = 120$ min présente un écart suffisamment significatif.

été réalisées, où l'on ne trouve pas d'écart ou un écart indiquant une température effective relative plus petite que 1 dans des conditions similaires. Une des raisons qui nous pousse à prendre ce résultat avec précaution est le fait que le MSAD est proche du MSAD limite à partir duquel les erreurs de détection sont dominantes. Il se pourrait que l'excès de température observé soit dû à ces erreurs de détections.

Pour conclure sur cette partie finale, nous avons développé un système de mesure des relations de fluctuation dissipation localement dans une suspension colloïdale vitreuse. Nous avons obtenu quelques résultats préliminaires encourageants qui nous pousse à réaliser plus d'expériences dans nos suspensions colloïdales vitreuses, tout en continuant à améliorer les performances de notre système de mesure.

9.4 Conclusion et Perspectives

Dans ce chapitre nous avons mis au point un dispositif de mesure capable de sonder une relation de fluctuation dissipation rotationnelle. Cette relation lie la diffusion de l'orientation d'aiguilles micrométriques superparamagnétiques à la réponse en orientation des aiguilles sous l'application d'un couple magnétique. Nous tirons partie de la méthode de mesure de diffusion rotationnelle développée au chapitre 8 pour mesurer la partie passive de la relation. Le dispositif d'application de champ oscillant décrit en section 3.2 permet d'appliquer des couples magnétiques sur les aiguilles et de mesurer la partie active de la relation à une constante de calibration, spécifique à l'aiguille et au champ magnétique, près. Les deux mesures effectuées dans un fluide à l'équilibre permettent de calibrer la constante, pour chaque aiguille, comme nous le démontrons dans une solution aqueuse de glycérol, pour quelques aiguilles.

Pour mesurer un éventuel écart à la relation de fluctuation dissipation rotationnelle dans une suspension de microgels vitreuse vieillissante, nous calibrons d'une part le dispositif de mesure pour chaque aiguille dans un état haute température où la suspension est liquide. D'autre part, nous mesurons les fonctions de fluctuation et de dissipation dans les états vitreux, pour les mêmes aiguilles. Jusqu'à présent, quelques tests ont été réalisés dans des suspensions vitreuses. Les mesures ne permettent cependant pas d'obtenir de conclusion claire aujourd'hui. Un des premiers soucis est la proximité des mesures de fluctuation avec la limite de résolution de cette technique. De plus, plus d'expériences devront être réalisées dans les matériaux vitreux, en élargissant la gamme de fractions volumiques investiguées, avant de pouvoir apporter des conclusions pertinentes à cette étude. Nous avons néanmoins dans ce chapitre démontré la faisabilité de l'expérience.

Conclusion

Partant d'un état liquide désordonné et à l'équilibre, quand leur température est diminuée ou leur densité est augmentée rapidement, un grand nombre de systèmes thermodynamiques subissent le phénomène de transition vitreuse. Au cours de cette transition, les propriétés d'écoulements, ou rhéologiques, de ces systèmes changent. Leur dynamique est fortement ralentie et une élasticité se développe, pendant la trempe en température ou en densité. Au delà d'un certain seuil du paramètre, le système tombe dans un état hors équilibre, qui évolue depuis l'instant où il a été formé (il vieillit), le verre. Ces changements ont lieu sans que la structure désordonnée du système ne subisse de changements évidents. Un des phénomènes les plus intrigants accompagnant la transition vitreuse est le développement d'hétérogénéités spatiales et temporelles de la dynamique à l'approche de la transition. Ce phénomène est intéressant car il pourrait contenir la matière pour une compréhension fondamentale de la transition vitreuse, depuis longtemps recherchée.

Les suspensions colloïdales présentent une transition vitreuse quand la fraction volumique en particules colloïdales croît. Les verres ainsi formés ont un module élastique faible, contrairement aux verres structuraux, ils appartiennent donc au domaine de la matière molle. Du fait de la taille micrométrique des particules, les suspensions colloïdales sont de bons systèmes modèles pour l'étude de la transition vitreuse car les constituants élémentaires du système sont observables au microscope, et les temps caractéristiques de la dynamique des particules, de l'ordre de la seconde ou plus, deviennent facilement accessibles expérimentalement.

Les microgels sont des particules colloïdales formées d'un gel chimique : un polymère réticulé gonflé par un solvant. On qualifie ces microgels de sphères molles car les particules sont déformables et peuvent s'interpénétrer. Les microgels de pNIPAm dans l'eau sont thermosensibles : leur diamètre décroît en fonction de la température. En variant la température de la suspension, on contrôle donc la fraction volumique de l'échantillon. Cela fournit un moyen élégant d'explorer le diagramme de phase, dans un même échantillon, afin d'étudier la transition vitreuse des suspensions colloïdales de sphères molles.

Dans cette thèse, nous étudions dans un premier temps l'évolution de la dynamique hétérogène, spatialement, de particules dans des suspensions de microgels thermosensibles, de deux déformabilités différentes, quand la fraction volumique augmente. Dans un second temps, nous développons une méthode de mesure du mouvement brownien rotationnel d'aiguilles en trois dimensions, que nous appliquons à la mesure de la rhéologie des matériaux puis à la comparaison entre fluctuations et fonction de réponse dans une suspension vitreuse.

Dans un premier temps, nous avons sondé la dynamique locale d'une suspension de microgels très mous à l'approche de la transition vitreuse puis, après une trempe, dans des verres vieillissants, en suivant la dynamique de sondes micrométriques, les microgels étant transparents (chapitre 5). Nous avons mis en évidence la croissance d'une hétérogénéité purement spatiale de la

dynamique. Il existe dans la suspension une distribution spatiale d'environnements dynamiques locaux, homogènes sur les temps d'observation, relativement courts, dont la dynamique diffère significativement de l'un à l'autre. Nous caractérisons la distribution statistique de ces environnements, qui met en valeur l'existence d'une population surabondante d'environnements bien plus rapides que la moyenne. La largeur de cette distribution, qui mesure l'*amplitude* des hétérogénéités, croît avec la fraction volumique avant la transition et reste élevée dans le verre vieillissant. Une étude similaire menée avant la transition dans une suspension dont les constituants sont moins déformables, mais visibles, (chapitre 6) conduit à une image et un comportement similaires. Certaines sondes semblent cependant explorer plus d'un environnement sur les échelles de temps d'observation, dans ce système de sphères plus dures.

Nous avons ensuite cherché à mesurer l'extension spatiale de ces environnements homogènes en mesurant les corrélations spatiales de la dynamique, quantifiée non plus grâce à des sondes mais par la mesure des corrélations entre images successives d'une suspension de microgels imageables, ce qui permet de résoudre spatialement la dynamique (chapitre 7). Des premiers résultats montrent que la dynamique est de plus en plus corrélée spatialement à l'approche de la transition vitreuse. Une longueur de corrélation peut être extraite, qui croît de 0.5 à 3 diamètres de particules sur la gamme de fraction volumique étudiée.

Dans une seconde partie, nous avons développé une méthode qui permet de mesurer le mouvement brownien rotationnel d'aiguilles micrométriques en trois dimensions avec la microscopie bidimensionnelle, utilisant une variable angulaire qui prend en compte les excursions hors du plan des aiguilles. Au chapitre 8, cette méthode est testée dans des fluides visqueux puis viscoélastique. Elle permet de sonder les propriétés géométriques des aiguilles ainsi que la rhéologie d'un fluide complexe. Enfin, les mesures de mouvement brownien rotationnel combinées à des mesures de réponses en orientation des aiguilles superparamagnétiques à un forçage magnétique permettent de sonder d'éventuelles déviations, dans les suspensions de microgels vitreuses, aux relations de fluctuation dissipation, qui relient fluctuations et réponses dans un système à l'équilibre. Après une calibration dans des fluides connus, le chapitre 9 présente quelques résultats préliminaires obtenus dans une suspension de microgels après une trempe dans la phase vitreuse.

Bibliographie

- A. R. Abate and D. J. Durian. Topological persistence and dynamical heterogeneities near jamming. *Phys. Rev. E*, 76 :021306, 2007. doi : [10.1103/PhysRevE.76.021306](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.021306).
- B. Abou and F. Gallet. Probing a nonequilibrium einstein relation in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :160603, 2004. doi : [10.1103/PhysRevLett.93.160603](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.160603).
- B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. Aging dynamics in a colloidal glass. *Phys. Rev. E*, 64(2) : 021510, 2001. doi : [10.1103/PhysRevE.64.021510](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.021510).
- B. Abou, F. Gallet, P. Monceau, and N. Pottier. Generalized einstein relation in an aging colloidal glass. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 387(14) :3410 – 3422, 2008. doi : [10.1016/j.physa.2008.02.034](https://doi.org/10.1016/j.physa.2008.02.034).
- B. Abou, C. Gay, B. Laurent, O. Cardoso, D. Voigt, H. Peisker, and S. Gorb. Extensive collection of femtoliter pad secretion droplets in beetle leptinotarsa decemlineata allows nanoliter microrheology. *J. R. Soc. Interface*, 7 :1745–1752, 2010. doi : [10.1098/rsif.2010.0075](https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0075).
- G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *Journal of Chemical Physics*, 43(1) :139–146, 1965. doi : [10.1063/1.1696442](https://doi.org/10.1063/1.1696442).
- A. M. Alsayed, M. Islam, J. Zhang, P. Collings, and A. Yodh. Premelting at defects within bulk colloidal crystals. *Science*, 309 :1207, 2005. doi : [10.1126/science.1112399](https://doi.org/10.1126/science.1112399).
- F. Amblard, A. C. Maggs, B. Yurke, A. N. Pargellis, and S. Leibler. Subdiffusion and anomalous local viscoelasticity in actin networks. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4470–4473, 1996. doi : [10.1103/PhysRevLett.77.4470](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4470).
- E. Andablo-Reyes, P. Díaz-Leyva, and J. L. Arauz-Lara. Microrheology from rotational diffusion of colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :106001, 2005. doi : [10.1103/PhysRevLett.94.106001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.106001).
- C. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206) :1924, 1995. doi : [10.1126/science.267.5206.1924](https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1924).
- A. Anguelouch, R. L. Leheny, and D. H. Reich. Application of ferromagnetic nanowires to interfacial microrheology. *Applied Physics Letters*, 89(11) :111914, 2006. doi : [10.1063/1.2349841](https://doi.org/10.1063/1.2349841).
- S. M. Anthony, L. Hong, M. Kim, and S. Granick. Single-particle colloid tracking in four dimensions. *Langmuir*, 22(24) :9812–9815, 2006. doi : [10.1021/la062094h](https://doi.org/10.1021/la062094h).

- L. Antl, J. Goodwin, R. Hill, R. Ottewill, S. Owens, S. Papworth, and J. Waters. The preparation of poly(methyl methacrylate) latices in non-aqueous media. *Colloids and Surfaces*, 17(1) :67–78, 1986. doi : [10.1016/0166-6622\(86\)80187-1](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80187-1).
- S. Asakura and F. Oosawa. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. *The Journal of Chemical Physics*, 22(7) :1255–1256, 1954. doi : [10.1063/1.1740347](https://doi.org/10.1063/1.1740347).
- A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Opt. Lett.*, 11 :288–290, 1986. doi : [10.1364/OL.11.000288](https://doi.org/10.1364/OL.11.000288).
- S. Auer and D. Frenkel. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy. *Nature*, 413(6857) :711–713, 2001. doi : [10.1038/35099513](https://doi.org/10.1038/35099513).
- P. Ballesta, A. Duri, and L. Cipelletti. Unexpected drop of dynamical heterogeneities in colloidal suspensions approaching the jamming transition. *Nature Phys.*, 4 :550–554, 2008. doi : [10.1038/nphys1000](https://doi.org/10.1038/nphys1000).
- P. Bartlett and P. B. Warren. Reentrant melting in polydispersed hard spheres. *Physical Review Letters*, 82(9) :1979–1982, 1999. doi : [10.1103/PhysRevLett.82.1979](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1979).
- G. K. Batchelor. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*, 83(01) :97–117, 1977. doi : [10.1017/S0022112077001062](https://doi.org/10.1017/S0022112077001062).
- J. Baumgartl and C. Bechinger. On the limits of digital video microscopy. *Europhysics Letters (EPL)*, 71(3) :487–493, 2005. doi : [10.1209/epl/i2005-10107-2](https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10107-2).
- A. R. Bausch, F. Ziemann, A. A. Boulbitch, K. Jacobson, and E. Sackmann. Local measurements of viscoelastic parameters of adherent cell surfaces by magnetic bead microrheometry. *Biophysical Journal*, 75(4) :2038 – 2049, 1998. doi : [10.1016/S0006-3495\(98\)77646-5](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(98)77646-5).
- L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Violation of the fluctuation-dissipation relation during the formation of a colloidal glass. *Europhysics Letters (EPL)*, 53(4) :511–517, 2001. doi : [10.1209/epl/i2001-00182-9](https://doi.org/10.1209/epl/i2001-00182-9).
- K. A. Bellour, M. and, J. L. Harden, F. Lequeux, and J.-P. Munch. Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions. *Phys. Rev. E*, 67(3) :031405, 2003. doi : [10.1103/PhysRevE.67.031405](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.031405).
- B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic light Scattering With Application to Chemistry, Biology and Physics*. Dover Publications, Inc., 2000.
- J.-F. Berret. Rheology of wormlike micelles : Equilibrium properties and shear banding transition. In R. G. Weiss and P. Terech, editors, *Molecular Gels*. Springer : Dordrecht. doi : [10.1007/1-4020-3689-2](https://doi.org/10.1007/1-4020-3689-2).
- J. F. Berret, J. Appell, and G. Porte. Linear rheology of entangled wormlike micelles. *Langmuir*, 9(11) :2851–2854, 1993. doi : [10.1021/la00035a021](https://doi.org/10.1021/la00035a021).
- L. Berthier. Time and length scales in supercooled liquids. *Phys. Rev. E*, 69 :020201, 2004. doi : [10.1103/PhysRevE.69.020201](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.020201).

- L. Berthier and T. A. Witten. Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres. *Phys. Rev. E*, 80 :021502, 2009. doi : [10.1103/PhysRevE.80.021502](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.021502).
- L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. E. Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition. *Science*, 310(5755) :1797–1800, 2005. doi : [10.1126/science.1120714](https://doi.org/10.1126/science.1120714).
- L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, and R. L. Jack. Overview of different characterisations of dynamic heterogeneity. In L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, and W. van Saarloos, editors, *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford University Press, 2011.
- G. Biroli and J. P. Bouchaud. The random first-order transition theory of glasses : a critical assessment. In P. G. Wolynes and V. Lubchenko, editors, *Structural Glasses and Supercooled Liquids*. doi : [10.1002/9781118202470](https://doi.org/10.1002/9781118202470).
- P. Bohec, F. Gallet, C. Maes, S. Safaverdi, P. Visco, and F. Van Wijland. Probing active forces via a fluctuation-dissipation relation. *ArXiv e-prints*, 2012.
- L. N. Bohs, B. H. Friemel, B. A. McDermott, and G. E. Trahey. A real time system for quantifying and displaying two-dimensional velocities using ultrasound. *Ultrasound in Medicine and Biology*, 19(9) :751 – 761, 1993. doi : [10.1016/0301-5629\(93\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0301-5629(93)90092-3).
- S. Broersma. Rotational diffusion constant of a cylindrical particle. *Journ. of Chem. Phys.*, 32 (6) :1626–1631, 1960a. doi : [10.1063/1.1730994](https://doi.org/10.1063/1.1730994).
- S. Broersma. Viscous force constant for a closed cylinder. *Journ. of Chem. Phys.*, 32 :1632–1635, 1960b. doi : [10.1063/1.1730995](https://doi.org/10.1063/1.1730995).
- S. Broersma. Viscous force and torque constants for a cylinder. *Journ. of Chem. Phys.*, 74(12) : 6989–6990, 1981. doi : [10.1063/1.441071](https://doi.org/10.1063/1.441071).
- R. Brown. *A Brief Account of Microscopical Observations on the Particules contained in the Pollen of Plants and on the general Existence of active Molecules in organic and inorganic Bodies*. unpublished, 1827.
- S. Byul Debord and L. A. Lyon. Influence of particle volume fraction on packing in responsive hydrogel colloidal crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 :2927–2932, 2003. doi : [10.1021/jp026783n](https://doi.org/10.1021/jp026783n).
- P. Calabrese and A. Gambassi. Ageing properties of critical systems. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 38(18) :R133–R193, 2005. doi : [10.1088/0305-4470/38/18/R01](https://doi.org/10.1088/0305-4470/38/18/R01).
- C. Cammarota, A. Cavagna, I. Giardina, G. Gradenigo, T. S. Grigera, G. Parisi, and P. Verrocchio. Phase-separation perspective on dynamic heterogeneities in glass-forming liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :055703, 2010. doi : [10.1103/PhysRevLett.105.055703](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.055703).
- N. Cappallo, C. Lapointe, D. H. Reich, and R. L. Leheny. Nonlinear microrheology of wormlike micelle solutions using ferromagnetic nanowire probes. *Phys. Rev. E*, 76 :031505, 2007. doi : [10.1103/PhysRevE.76.031505](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.031505).

- O. Cardoso, 2012. URL <http://sites.google.com/site/oliviercardoso/Home/plugins>.
- R. Cerbino and V. Trappe. Differential dynamic microscopy : Probing wave vector dependent dynamics with a microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :188102, 2008. doi : [10.1103/PhysRevLett.100.188102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.188102).
- D. Chandler, J. P. Garrahan, R. L. Jack, L. Maibaum, and A. C. Pan. Lengthscale dependence of dynamic four-point susceptibilities in glass formers. *Physical Review E*, 74(5) :051501, 2006. doi : [10.1103/PhysRevE.74.051501](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.051501).
- P. Chaudhuri, W. Kob, and L. Berthier. Universal nature of particle displacements close to glass and jamming transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :060604, 2007. doi : [10.1103/PhysRevLett.99.060604](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.060604).
- P. Chaudhuri, L. Berthier, and S. Sastry. Jamming transitions in amorphous packings of frictionless spheres occur over a continuous range of volume fractions. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :165701, 2010. doi : [10.1103/PhysRevLett.104.165701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.165701).
- M. K. Cheezum, W. F. Walker, and W. H. Guilford. Quantitative comparison of algorithms for tracking single fluorescent particles. *Biophysical Journal*, 81(4) :2378 – 2388, 2001. doi : [10.1016/S0006-3495\(01\)75884-5](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)75884-5).
- K. Chen, W. G. Ellenbroek, Z. Zhang, D. T. N. Chen, P. J. Yunker, S. Henkes, C. Brito, O. Dauchot, W. van Saarloos, A. J. Liu, and A. G. Yodh. Low-Frequency vibrations of soft colloidal glasses. *Physical Review Letters*, 105(2) :025501, 2010. doi : [10.1103/PhysRevLett.105.025501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.025501).
- K. Chen, M. L. Manning, P. J. Yunker, W. G. Ellenbroek, Z. Zhang, A. J. Liu, and A. G. Yodh. Measurement of correlations between Low-Frequency vibrational modes and particle rearrangements in Quasi-Two-Dimensional colloidal glasses. *Physical Review Letters*, 107(10) :108301, 2011. doi : [10.1103/PhysRevLett.107.108301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.108301).
- Z. Cheng and T. G. Mason. Rotational diffusion microrheology. *Phys. Rev. Lett.*, 90(1) :018304, 2003. doi : [10.1103/PhysRevLett.90.018304](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.018304).
- Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, S. Phan, and W. B. Russel. Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions. *Physical Review E*, 65(4) :041405, 2002. doi : [10.1103/PhysRevE.65.041405](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.041405).
- F. C. Cheong and D. G. Grier. Rotational and translational diffusion of copper oxide nanorods measured with holographic video microscopy. *Opt. Express*, 18(7) :6555–6562, 2010. doi : [10.1364/OE.18.006555](https://doi.org/10.1364/OE.18.006555).
- G. Choi and I. Krieger. Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres : II. steady-shear viscosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(1) :101–113, 1986. doi : [10.1016/0021-9797\(86\)90210-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90210-9).
- L. Cipelletti and E. R. Weeks. Glassy dynamics and dynamical heterogeneity in colloids. In L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, and W. van Saarloos, editors, *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford University Press, 2011.

- L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer. Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(1) :S257, 2003. doi : [10.1088/0953-8984/15/1/334](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/1/334).
- R. Colin, A. M. Alsayed, J.-C. Castaing, R. Goyal, L. Hough, and B. Abou. Spatially heterogeneous dynamics in a thermosensitive soft suspension before and after the glass transition. *Soft Matter*, 7 :4504–4514, 2011. doi : [10.1039/C0SM01184C](https://doi.org/10.1039/C0SM01184C).
- R. Colin, M. Yan, L. Chevry, J.-F. Berret, and B. Abou. 3d rotational diffusion of micrometric wires using 2d video microscopy. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(3) :30008, 2012. doi : [10.1209/0295-5075/97/30008](https://doi.org/10.1209/0295-5075/97/30008).
- J. Colombani, L. Petit, C. Ybert, and C. Barentin. Probing the fluctuation-dissipation theorem in a perrin-like experiment. *Physical Review Letters*, 107(13) :130601, 2011. doi : [10.1103/PhysRevLett.107.130601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.130601).
- A. Crisanti and F. Ritort. Violation of the fluctuationdissipation theorem in glassy systems : basic notions and the numerical evidence. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(21) :R181–R290, 2003. doi : [10.1088/0305-4470/36/21/201](https://doi.org/10.1088/0305-4470/36/21/201).
- J. C. Crocker and D. G. Grier. Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid. *Physical Review Letters*, 73(2) :352–355, 1994. doi : [10.1103/PhysRevLett.73.352](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.352).
- J. C. Crocker and D. G. Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 :298–310, 1996. doi : [10.1006/jcis.1996.0217](https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0217).
- J. C. Crocker, M. Valentine, E. R. Weeks, T. Gisler, P. D. Kaplan, A. G. Yodh, and D. A. Weitz. Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials. *Phys. Rev. Lett.*, 85(4) :888–891, 2000. doi : [10.1103/PhysRevLett.85.888](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.888).
- H. M. Crowther, B. R. Saunders, S. J. Mears, T. Cosgrove, B. Vincent, S. M. King, and G. Yu. Poly(NIPAM) microgel particle de-swelling : a light scattering and small-angle neutron scattering study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 152(3) : 327–333, 1999. doi : [10.1016/S0927-7757\(98\)00875-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00875-9).
- L. F. Cugliandolo. The effective temperature. *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, 44(48) :483001, 2011. doi : [10.1088/1751-8113/44/48/483001](https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/48/483001).
- B. Cui, B. Lin, and S. A. Rice. Dynamical heterogeneity in a dense quasi-two-dimensional colloidal liquid. *Journ. of Chem. Phys.*, 114(20) :9142–9155, 2001. doi : [10.1063/1.1369129](https://doi.org/10.1063/1.1369129).
- S. B. Dalziel. Decay of rotating turbulence : some particle tracking experiments. *Applied Scientific Research*, 49 :217–244, 1992. doi : [10.1007/BF00384624](https://doi.org/10.1007/BF00384624).
- C. Dasgupta, A. V. Indrani, S. Ramaswamy, and M. K. Phani. Is there a growing correlation length near the glass transition? *Europhysics Letters (EPL)*, 15(3) :307–312, 1991. doi : [10.1209/0295-5075/15/3/013](https://doi.org/10.1209/0295-5075/15/3/013).

- O. Dauchot, D. Durian, and M. van Hecke. Dynamical heterogeneities in grains and foams. In L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, and W. van Saarloos, editors, *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. Oxford University Press, 2011.
- C. G. De Kruif, E. M. F. Van Lersel, A. Vrij, and W. B. Russel. Hard sphere colloidal dispersions : viscosity as a function of shear rate and volume fraction. *The Journal of chemical physics*, 83 (9) :4717–4725, 1985. doi : [10.1063/1.448997](https://doi.org/10.1063/1.448997).
- J. D. Debord and L. A. Lyon. Thermoresponsive photonic crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(27) :6327–6331, 2000. doi : [10.1021/jp001238c](https://doi.org/10.1021/jp001238c).
- J. D. Debord, S. Eustis, S. Byul Debord, M. T. Lofye, and L. A. Lyon. Color-tunable colloidal crystals from soft hydrogel nanoparticles. *Advanced Materials*, 14(9) :658–662, 2002. doi : [10.1002/1521-4095\(20020503\)14:9<658::AID-ADMA658>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020503)14:9<658::AID-ADMA658>3.0.CO;2-3).
- M. Doi and S. F. Edwards. *Theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, 1986.
- C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 80(11) :2338, 1998. doi : [10.1103/PhysRevLett.80.2338](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2338).
- C. Donati, S. Franz, S. C. Glotzer, and G. Parisi. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307310(0) :215–224, 2002. doi : [10.1016/S0022-3093\(02\)01461-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01461-8).
- A. Duri and L. Cipelletti. Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. *Europhys. Lett.*, 76(5) :972–978, 2006. doi : [10.1209/epl/i2006-10357-4](https://doi.org/10.1209/epl/i2006-10357-4).
- A. Duri, D. A. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti. Resolving long-range spatial correlations in jammed colloidal systems using photon correlation imaging. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :085702, 2009. doi : [10.1103/PhysRevLett.102.085702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.085702).
- M. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51 :99–128, 2000. doi : [10.1146/annurev.physchem.51.1.99](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.51.1.99).
- A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8) :549–560, 1905. doi : [10.1002/andp.19053220806](https://doi.org/10.1002/andp.19053220806).
- M. Fasolo and P. Sollich. Fractionation effects in phase equilibria of polydisperse hard-sphere colloids. *Physical Review E*, 70(4) :041410, 2004. doi : [10.1103/PhysRevE.70.041410](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.041410).
- A. Fernandez-Nieves, H. M. Wyss, J. Mattsson, and D. A. Weitz, editors. *Microgel Suspensions : Fundamentals and Applications*. 2011. ISBN 9783527321582, 9783527632992.
- L. A. Fernández, V. Martín-Mayor, and P. Verrocchio. Phase diagram of a polydisperse Soft-Spheres model for liquids and colloids. *Physical Review Letters*, 98(8) :085702, 2007. doi : [10.1103/PhysRevLett.98.085702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.085702).

- J. Fresnais, J.-F. Berret, B. Frka-Petescic, O. Sandre, and R. Perzynski. Electrostatic co-assembly of iron oxide nanoparticles and polymers : Towards the generation of highly persistent superparamagnetic nanorods. *Advanced Materials*, 20(20) :38773881, 2008. doi : [10.1002/adma.200800846](https://doi.org/10.1002/adma.200800846).
- F. Gallet, D. Arcizet, P. Bohec, and A. Richert. Power spectrum of out-of-equilibrium forces in living cells : amplitude and frequency dependence. *Soft Matter*, 5 :2947–2953, 2009. doi : [10.1039/B901311C](https://doi.org/10.1039/B901311C).
- J. P. Garrahan, R. L. Jack, V. Lecomte, E. Pitard, K. van Duijvendijk, and F. van Wijland. Dynamical first-order phase transition in kinetically constrained models of glasses. *Physical Review Letters*, 98(19) :195702, 2007. doi : [10.1103/PhysRevLett.98.195702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.195702).
- J. P. Garrahan, R. L. Jack, V. Lecomte, E. Pitard, K. van Duijvendijk, and F. van Wijland. First-order dynamical phase transition in models of glasses : an approach based on ensembles of histories. *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, 42(7) :075007, 2009. doi : [10.1088/1751-8113/42/7/075007](https://doi.org/10.1088/1751-8113/42/7/075007).
- S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics in liquids : insights from simulation. *Journ. of Non-crystalline Solids*, 274 :342, 2000. doi : [10.1016/S0022-3093\(00\)00225-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00225-8).
- J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill. The preparation and characterisation of polymer lattices formed in the absence of surface active agents. *British Polymer Journal*, 5 (5) :347362, 1973. doi : [10.1002/pi.4980050503](https://doi.org/10.1002/pi.4980050503).
- N. Greinert, T. Wood, and P. Bartlett. Measurement of effective temperatures in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 97(26) :265702, 2006. doi : [10.1103/PhysRevLett.97.265702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.265702).
- W. Götze and L. Sjögren. The mode coupling theory of structural relaxations. *Transport Theory and Statistical Physics*, 24(6-8) :801–853, 1995. doi : [10.1080/00411459508203936](https://doi.org/10.1080/00411459508203936).
- P. Habdas, D. Schaar, A. C. Levitt, and E. R. Weeks. Forced motion of a probe particle near the colloidal glass transition. *EPL (Europhysics Letters)*, 67(3) :477, 2004. doi : [10.1209/epl/i2004-10075-y](https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10075-y).
- Y. Han, A. M. Alsayed, M. Nobili, J. Zhang, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. Brownian Motion of an Ellipsoid. *Science*, 314(5799) :626–630, 2006. doi : [10.1126/science.1130146](https://doi.org/10.1126/science.1130146).
- Y. Han, N. Y. Ha, A. M. Alsayed, and A. G. Yodh. Melting of two-dimensional tunable-diameter colloidal crystals. *Phys. Rev. E*, 77 :041406, 2008. doi : [10.1103/PhysRevE.77.041406](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.041406).
- L. O. Hedges, R. L. Jack, J. P. Garrahan, and D. Chandler. Dynamic order-disorder in atomistic models of structural glass formers. *Science*, 323 :1309, 2009. doi : [10.1126/science.1166665](https://doi.org/10.1126/science.1166665).
- T. Hellweg, C. D. Dewhurst, E. Brückner, K. Kratz, and W. Eimer. Colloidal crystals made of poly(n-isopropylacrylamide) microgel particles. *Colloid Polym. Sci.*, 278 :972–978, 2000. doi : [10.1007/s003960000350](https://doi.org/10.1007/s003960000350).
- M. Heskins and J. E. Guillet. Solution properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry*, 2(8) :1441–1455, 1968. doi : [10.1080/10601326808051910](https://doi.org/10.1080/10601326808051910).

- Y. Hirokawa and T. Tanaka. Volume phase transition in a nonionic gel. *The Journal of Chemical Physics*, 81(12) :6379–6380, 1984. doi : [doi:10.1063/1.447548](https://doi.org/10.1063/1.447548).
- T. Hoare and R. Pelton. Highly pH and temperature responsive microgels functionalized with vinylacetic acid. *Macromolecules*, 37(7) :2544–2550, 2004. doi : [10.1021/ma035658m](https://doi.org/10.1021/ma035658m).
- I. M. Hodge. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 6. adam-gibbs formulation of nonlinearity. *Macromolecules*, 20(11) :2897–2908, 1987. doi : [10.1021/ma00177a044](https://doi.org/10.1021/ma00177a044).
- L. Hong, S. M. Anthony, and S. Granick. Rotation in suspension of a rod-shaped colloid. *Langmuir*, 22(17) :7128–7131, 2006. doi : [10.1021/la061169e](https://doi.org/10.1021/la061169e).
- W. Hoover and F. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 49(8) :3609–3617, 1968. doi : [10.1063/1.1670641](https://doi.org/10.1063/1.1670641).
- L. Hough and H. Ou-Yang. A new probe for mechanical testing of nanostructures in soft materials. *Journal of Nanoparticle Research*, 1 :495–499, 1999. doi : [10.1023/A:1010075223642](https://doi.org/10.1023/A:1010075223642).
- L. A. Hough and H. D. Ou-Yang. Correlated motions of two hydrodynamically coupled particles confined in separate quadratic potential wells. *Phys. Rev. E*, 65 :021906, 2002. doi : [10.1103/PhysRevE.65.021906](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.021906).
- G. Huang and Z. Hu. Phase behavior and stabilization of microgel arrays. *Macromolecules*, 40 (10) :3749–3756, 2007. doi : [10.1021/ma070253d](https://doi.org/10.1021/ma070253d).
- G. L. Hunter and E. R. Weeks. The physics of the colloidal glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 75(6) :066501, 2012. doi : [10.1088/0034-4885/75/6/066501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/6/066501).
- J. M. Hutchinson. Physical aging of polymers. *Progress in Polymer Science*, 20(4) :703–760, 1995. doi : [10.1016/0079-6700\(94\)00001-I](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-I).
- A. Ikeda, L. Berthier, and P. Sollich. Unified study of glass and jamming rheology in soft particle systems. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :018301, 2012. doi : [10.1103/PhysRevLett.109.018301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.018301).
- S. Jabbari-Farouji, D. Mizuno, M. Atakhorrami, F. C. MacKintosh, C. F. Schmidt, E. Eiser, G. H. Wegdam, and D. Bonn. Fluctuation-dissipation theorem in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :108302, 2007. doi : [10.1103/PhysRevLett.98.108302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.108302).
- S. Jabbari-Farouji, D. Mizuno, D. Derks, G. H. Wegdam, F. C. MacKintosh, C. F. Schmidt, and D. Bonn. Effective temperatures from the fluctuation-dissipation measurements in soft glassy materials. *EPL (Europhysics Letters)*, 84(2) :20006, 2008. doi : [10.1209/0295-5075/84/20006](https://doi.org/10.1209/0295-5075/84/20006).
- H. Jacquin, L. Berthier, and F. Zamponi. Microscopic mean-field theory of the jamming transition. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :135702, 2011. doi : [10.1103/PhysRevLett.106.135702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.135702).
- S. Kaloun, R. Skouri, M. Skouri, J. P. Munch, and F. Schosseler. Successive exponential and full aging regimes evidenced by tracer diffusion in a colloidal glass. *Phys. Rev. E*, 72(1) :011403, 2005. doi : [10.1103/PhysRevE.72.011403](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011403).
- W. K. Kegel and A. van Blaaderen. Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions. *Science*, 287 :290, 2000. doi : [10.1126/science.287.5451.290](https://doi.org/10.1126/science.287.5451.290).

- A. S. Keys, A. R. Abate, S. C. Glotzer, and D. J. Durian. Measurement of growing dynamical length scales and prediction of the jamming transition in a granular material. *Nature Physics*, 3(4) :260–264, 2007. doi : [10.1038/nphys572](https://doi.org/10.1038/nphys572).
- W. Kob and H. C. Andersen. Scaling behavior in the β -relaxation regime of a supercooled lennard-jones mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :1376–1379, 1994. doi : [10.1103/PhysRevLett.73.1376](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1376).
- W. Kob and *et al.* Dynamical heterogeneities in a supercooled lennard-jones liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 79(15) :2827–2830, 1997. doi : [10.1103/PhysRevLett.79.2827](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2827).
- P. Kollmannsberger and B. Fabry. High force magnetic tweezers with force feedback for biological application. *Review of Scientific Instruments*, 78(11) :114301, 2007. doi : [10.1063/1.2804771](https://doi.org/10.1063/1.2804771).
- K. Kratz, T. Hellweg, and W. Eimer. Structural changes in PNIPAM microgel particles as seen by SANS, DLS, and EM techniques. *Polymer*, 42(15) :6631–6639, 2001. doi : [10.1016/S0032-3861\(01\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00099-4).
- I. M. Krieger and T. J. Dougherty. A mechanism for Non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Journal of Rheology*, 3 :137–152, 1959. doi : [10.1122/1.548848](https://doi.org/10.1122/1.548848).
- R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1) :255, 1966. doi : [10.1088/0034-4885/29/1/306](https://doi.org/10.1088/0034-4885/29/1/306).
- N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schröder, and S. C. Glotzer. Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. *Journal of Chemical Physics*, 119(14) :7372–7387, 2003. doi : [10.1063/1.1605094](https://doi.org/10.1063/1.1605094).
- P. Langevin. Sur la theorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 146 :530–533, 1908. doi : [10.1021/ac60214a047](https://doi.org/10.1021/ac60214a047).
- F. Lechenault. *La transition de "Jamming" dans un milieu granulaire bidimensionnel : Statistique et dynamique d'un système athermique modèle*. PhD thesis, Paris-Sud XI, 2007.
- F. Lechenault, O. Dauchot, G. Biroli, and J. Bouchaud. Critical scaling and heterogeneous superdiffusion across the jamming/rigidity transition of a granular glass. *Europhys. Lett.*, 83(4) :46003, 2008a. doi : [10.1209/0295-5075/83/46003](https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/46003).
- F. Lechenault, O. Dauchot, G. Biroli, and J. Bouchaud. Lower bound on the four-point dynamical susceptibility : Direct experimental test on a granular packing. *Europhys. Lett.*, 83(4) :46002, 2008b. doi : [10.1209/0295-5075/83/46002](https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/46002).
- D. Letellier, O. Sandre, C. Ménager, V. Cabuil, and M. Lavergne. Magnetic tubules. *Materials Science and Engineering : C*, 5(2) :153–162, 1997. doi : [10.1016/S0928-4931\(97\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(97)00035-0).
- L. Leuzzi. A stroll among effective temperatures in aging systems : Limits and perspectives. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(1012) :686–693, 2009. doi : [10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.035](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.035).
- A. J. Liu and S. R. Nagel. Jamming is not just cool anymore. *Nature*, 396 :21, 1998. doi : [10.1038/23819](https://doi.org/10.1038/23819).

- A. J. Liu and S. R. Nagel. The jamming transition and the marginally jammed solid. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1) :347–369, 2010. doi : [10.1146/annurev-conmatphys-070909-104045](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104045).
- J. Liu, M. Gardel, K. Kroy, E. Frey, B. D. Hoffman, J. Crocker, A. Bausch, and D. Weitz. Microrheology probes length scale dependent rheology. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :118104, 2006. doi : [10.1103/PhysRevLett.96.118104](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.118104).
- Q. Lu and M. J. Solomon. Probe size effects on the microrheology of associating polymer solutions. *Phys. Rev. E*, 66 :061504, 2002. doi : [10.1103/PhysRevE.66.061504](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.061504).
- L. A. Lyon, J. D. Debord, S. Byul Debord, C. D. Jones, J. G. McGrath, and M. J. Serpe. Microgel colloidal crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :19099–19108, 2004. doi : [10.1021/jp048486j](https://doi.org/10.1021/jp048486j).
- T. G. Mason. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized stokes-einstein equation. *Rheologica Acta*, 39 :371–378, 2000. doi : [10.1007/s003970000094](https://doi.org/10.1007/s003970000094).
- T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74(7) :1250–1253, 1995. doi : [10.1103/PhysRevLett.74.1250](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1250).
- T. G. Mason, K. Ganesan, J. van Zanten, D. Wirtz, and S. C. Kuo. Particle tracking microrheology of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 79(17) :3282–3285, 1997. doi : [10.1103/PhysRevLett.79.3282](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.3282).
- J. Mattson, H. M. Wyss, A. Fernandez-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. Weitz. Soft colloids make strong glasses. *Nature*, 462 :83, 2009. doi : [10.1038/nature08457](https://doi.org/10.1038/nature08457).
- S. Mazoyer. *Etude des hétérogénéités spatiales et temporelles de la dynamique ultra lente et non stationnaire d’un verre mou : observée par microscopie optique*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2 Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 2007.
- S. P. Meeker, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey. Concentration dependence of the low-shear viscosity of suspensions of hard-sphere colloids. *Physical Review E*, 55(5) :5718–5722, 1997. doi : [10.1103/PhysRevE.55.5718](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.5718).
- M. Merolle, J. P. Garrahan, and D. Chandler. Spacetime thermodynamics of the glass transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(31) :10837–10840, 2005. doi : [10.1073/pnas.0504820102](https://doi.org/10.1073/pnas.0504820102).
- I. Moriguchi, K. Kawasaki, and T. Kawakatsu. The effects of size polydispersity in nearly hard sphere colloids. *Journal de Physique II*, 3(8) :1179–1184, 1993. doi : [10.1051/jp2:1993190](https://doi.org/10.1051/jp2:1993190).
- D. Mukhija and M. J. Solomon. Translational and rotational dynamics of colloidal rods by direct visualization with confocal microscopy. *Journ. of Chem. Phys.*, 126(1) :98 – 106, 2007. doi : [10.1016/j.jcis.2007.05.055](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.055).
- T. Narumi, S. V. Franklin, K. W. Desmond, M. Tokuyama, and E. R. Weeks. Spatial and temporal dynamical heterogeneities approaching the binary colloidal glass transition. *Soft Matter*, 7(4) :1472, 2011. doi : [10.1039/c0sm00756k](https://doi.org/10.1039/c0sm00756k).

- K. N. Nordstrom, E. Verneuil, P. E. Arratia, A. Basu, Z. Zhang, A. G. Yodh, J. P. Gollub, and D. J. Durian. Microfluidic rheology of soft colloids above and below jamming. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :175701, 2010a. doi : [10.1103/PhysRevLett.105.175701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.175701).
- K. N. Nordstrom, E. Verneuil, W. G. Ellenbroek, T. C. Lubensky, J. P. Gollub, and D. J. Durian. Centrifugal compression of soft particle packings : Theory and experiment. *Phys. Rev. E*, 82 : 041403, 2010b. doi : [10.1103/PhysRevE.82.041403](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.041403).
- K. N. Nordstrom, J. P. Gollub, and D. J. Durian. Dynamical heterogeneity in soft-particle suspensions under shear. *Phys. Rev. E*, 84 :021403, 2011. doi : [10.1103/PhysRevE.84.021403](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.021403).
- A. Parsaeian and H. E. Castillo. Growth of spatial correlations in the aging of a simple structural glass. *Phys. Rev. E*, 78 :060105, 2008. doi : [10.1103/PhysRevE.78.060105](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.060105).
- R. Pelton and P. Chibante. Preparation of aqueous latices with n-isopropylacrylamide. *Colloids and Surfaces*, 20(3) :247–256, 1986. doi : [10.1016/0166-6622\(86\)80274-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80274-8).
- F. Perrin. Mouvement brownien d’un ellipsoïde (i). dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales. *Journal de Physique et Le Radium*, 5(10) :497–511, 1934. doi : [10.1051/jphys-rad:01934005010049700](https://doi.org/10.1051/jphys-rad:01934005010049700).
- J. Perrin. *Les atomes*. Félix Alcan, 1913.
- S. Phan, W. B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, J. H. Dunsmuir, and R. H. Ottewill. Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions. *Physical Review E*, 54(6) :6633–6645, 1996. doi : [10.1103/PhysRevE.54.6633](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.6633).
- D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, and E. Herbolzheimer. Diffusing wave spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1134–1137, 1988. doi : [10.1103/PhysRevLett.60.1134](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.1134).
- E. Pitard, V. Lecomte, and F. van Wijland. Dynamic transition in an atomic glass former : A molecular-dynamics evidence. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(5) :56002, 2011. doi : [10.1209/0295-5075/96/56002](https://doi.org/10.1209/0295-5075/96/56002).
- M. Polin, D. G. Grier, and Y. Han. Colloidal electrostatic interactions near a conducting surface. *Physical Review E*, 76(4) :041406, 2007. doi : [10.1103/PhysRevE.76.041406](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.041406).
- W. C. K. Poon, E. R. Weeks, and C. P. Royall. On measuring colloidal volume fractions. *Soft Matter*, 8(1) :21–30, 2011. doi : [10.1039/C1SM06083J](https://doi.org/10.1039/C1SM06083J).
- E. H. Purnomo, D. van den Ende, S. A. Vanapalli, and F. Mugele. Glass transition and aging in dense suspensions of thermosensitive microgel particles. *Phys. Rev. Lett.*, 101(23) :238301, 2008. doi : [10.1103/PhysRevLett.101.238301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.238301).
- P. N. Pusey and W. van Megen. Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320 :340–342, 1986. doi : [10.1038/320340a0](https://doi.org/10.1038/320340a0).
- P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, and M. E. Cates. Hard spheres : crystallization and glass formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1909) :4993–5011, 2009. doi : [10.1098/rsta.2009.0181](https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0181).

- D. Quemada. Rheology of concentrated disperse systems II. a model for non-newtonian shear viscosity in steady flows. *Rheologica Acta*, 17(6) :632–642, 1978. doi : [10.1007/BF01522036](https://doi.org/10.1007/BF01522036).
- P. E. Ramirez-Gonzalez, L. López-Flores, H. Acuña Campa, and M. Medina-Noyola. Density-temperature-softness scaling of the dynamics of glass-forming soft-sphere liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :155701, 2011. doi : [10.1103/PhysRevLett.107.155701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.155701).
- W. S. Rasband. *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA. URL <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- R. Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :R703–R738, 2002. doi : [10.1088/0953-8984/14/23/201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/23/201).
- D. Robert, K. Aubertin, J.-C. Bacri, and C. Wilhelm. Magnetic nanomanipulations inside living cells compared with passive tracking of nanoprobe to get consensus for intracellular mechanics. *Phys. Rev. E*, 85 :011905, 2012. doi : [10.1103/PhysRevE.85.011905](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.011905).
- B. R. Saunders. On the structure of Poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles. *Langmuir*, 20(10) :3925–3932, 2004. doi : [10.1021/la036390v](https://doi.org/10.1021/la036390v).
- B. R. Saunders and B. Vincent. Microgel particules as model colloids : theory, properties and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80 :1–25, 1999. doi : [10.1016/S0001-8686\(98\)00071-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00071-2).
- T. Savin and P. Doyle. Static and dynamic errors in particle tracking microrheology. *Biophysical Journal*, 88 :623 –638, 2005a. doi : [10.1529/biophysj.104.042457](https://doi.org/10.1529/biophysj.104.042457).
- T. Savin and P. S. Doyle. Role of a finite exposure time on measuring an elastic modulus using microrheology. *Phys. Rev. E*, 71 :041106, 2005b. doi : [10.1103/PhysRevE.71.041106](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.041106).
- T. Savin and P. S. Doyle. Statistical and sampling issues when using multiple particle tracking. *Phys. Rev. E*, 76 :021501, 2007. doi : [10.1103/PhysRevE.76.021501](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.021501).
- A. Savitzky and M. J. E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8) :1627–1639, 1964. doi : [10.1021/ac60214a047](https://doi.org/10.1021/ac60214a047).
- I. Sbalzarini and P. Koumoutsakos. Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology. *Journal of Structural Biology*, 151(2) :182 – 195, 2005. doi : [10.1016/j.jsb.2005.06.002](https://doi.org/10.1016/j.jsb.2005.06.002).
- H. Schild. Poly(N-isopropylacrylamide) : experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*, 17(2) :163–249, 1992. doi : [10.1016/0079-6700\(92\)90023-R](https://doi.org/10.1016/0079-6700(92)90023-R).
- B. Schnurr, F. Gittess, F. C. MacKintosh, and C. . Schmidt. determining microscopic viscoelasticity in flexible and semiflexible polymer networks from thermal fluctuations. *Macromolecules*, 30 :7781–7792, 1997. doi : [10.1021/ma970555n](https://doi.org/10.1021/ma970555n).
- R. P. Sear. Phase separation and crystallisation of polydisperse hard spheres. *Europhysics Letters (EPL)*, 44(4) :531–535, 1998. doi : [10.1209/epl/i1998-00500-3](https://doi.org/10.1209/epl/i1998-00500-3).

- P. N. Segrè, S. P. Meeker, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon. Viscosity and structural relaxation in suspensions of Hard-Sphere colloids. *Physical Review Letters*, 75(5) :958–961, 1995. doi : [10.1103/PhysRevLett.75.958](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.958).
- H. Senff and W. Richtering. Temperature sensitive microgel suspensions : Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 111(4) :1705–1711, 1999. doi : [10.1063/1.479430](https://doi.org/10.1063/1.479430).
- H. Senff and W. Richtering. Influence of cross-link density on rheological properties of temperature-sensitive microgel suspensions. *Colloid Polym. Sci.*, 278 :830–840, 2000. doi : [10.1007/s003960000329](https://doi.org/10.1007/s003960000329).
- D. Sessoms, I. Bischofberger, L. Cipelletti, and V. Trappe. Multiple dynamic regimes in concentrated microgel systems. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367 :5013–5032, 2009. doi : [10.1098/rsta.2009.0178](https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0178).
- M. Shibayama and K. Nagai. Shrinking kinetics of Poly(N-isopropylacrylamide) gels T-Jumped across their volume phase transition temperatures. *Macromolecules*, 32(22) :7461–7468, 1999. doi : [10.1021/ma990719v](https://doi.org/10.1021/ma990719v).
- M. Shibayama and T. Tanaka. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. *Responsive Gels : Volume Transitions I in Advances in Polymer Science*, 109 :1–62, 1993. doi : [10.1007/3-540-56791-7_1](https://doi.org/10.1007/3-540-56791-7_1).
- B. Sierra-Martin and A. Fernandez-Nieves. Phase and non-equilibrium behaviour of microgel suspensions as a function of particle stiffness. *Soft Matter*, 8(15) :4141, 2012. doi : [10.1039/c2sm06973c](https://doi.org/10.1039/c2sm06973c).
- H. Sillescu. Heterogeneity at the glass transition : a review. *Journ. of Non-crystalline Solids*, 243 :81–108, 1999. doi : [10.1016/S0022-3093\(98\)00831-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00831-X).
- T. M. Squires and T. G. Mason. Fluid mechanics of microrheology. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42(1) :413–438, 2010. doi : [10.1146/annurev-fluid-121108-145608](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-121108-145608).
- H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. 1987.
- S. Sternberg. Biomedical image processing. *Computer*, 16(1) :22 – 34, 1983. doi : [10.1109/MC.1983.1654163](https://doi.org/10.1109/MC.1983.1654163).
- M. Stieger, J. S. Pederson, P. Lindner, and W. Richtering. Are thermoresponsive microgels model systems for concentrated colloidal suspensions? a rheology and small-angle neutron scattering study. *Langmuir*, 20 :7283–7292, 2004a. doi : [10.1021/la049518x](https://doi.org/10.1021/la049518x).
- M. Stieger, W. Richtering, J. S. Pederson, and P. Lindner. Small-angle neutron scattering study of structural changes in temperature sensitive microgel colloids. *Journ. of Chem. Phys.*, 120 (13) :6197–6206, 2004b. doi : [10.1063/1.1665752](https://doi.org/10.1063/1.1665752).
- D. R. Strachan, G. C. Kalur, and S. R. Raghavan. Size-dependent diffusion in an aging colloidal glass. *Physical Review E*, 73(4) :041509, 2006. doi : [10.1103/PhysRevE.73.041509](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.041509).

- L. C. E. Struik. Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering & Science*, 17(3) :165173, 1977. doi : [10.1002/pen.760170305](https://doi.org/10.1002/pen.760170305).
- W. Sutherland. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *Philosophical Magazine Series 6*, 9(54) :781–785, 1905. ISSN 1941-5982. doi : [10.1080/14786440509463331](https://doi.org/10.1080/14786440509463331). URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786440509463331>.
- Y. Tamai, H. Tanaka, and K. Nakanishi. Molecular dynamics study of PolymerWater interaction in hydrogels. 1. Hydrogen-Bond structure. *Macromolecules*, 29(21) :6750–6760, 1996. doi : [10.1021/ma951635z](https://doi.org/10.1021/ma951635z).
- T. Tanaka and D. J. Filmore. Kinetics of swelling of gels. *Journ. of Chem. Phys.*, 70 :1214–1218, 1979. doi : [10.1063/1.437602](https://doi.org/10.1063/1.437602).
- M. Tirado, C. L. Martinez, and J. García de la Torre. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. application to short dna fragments. *Journ. of Chem. Phys.*, 81(4) :2047–2052, 1984. doi : [10.1063/1.447827](https://doi.org/10.1063/1.447827).
- V. Trappe and P. Sandkühler. Colloidal gelslow-density disordered solid-like states. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(6) :494–500, 2004. doi : [10.1016/j.cocis.2004.01.002](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.01.002).
- S. M. Underwood, J. R. Taylor, and W. Van Megen. Sterically stabilized colloidal particles as model hard spheres. *Langmuir*, 10(10) :3550–3554, 1994. doi : [10.1021/la00022a030](https://doi.org/10.1021/la00022a030).
- M. Valentine, Z. Perlman, M. Gardel, J. Shin, P. Matsudaira, T. Mitchison, and D. Weitz. Colloid surface chemistry critically affects multiple particle tracking measurements of biomaterials. *Biophysical Journal*, 86(6) :4004–4014, 2004. doi : [10.1529/biophysj.103.037812](https://doi.org/10.1529/biophysj.103.037812).
- M. T. Valentine, P. D. Kaplan, D. Thot, J. C. Crocker, T. Gisler, R. K. Prud’homme, M. Beck, and D. A. Weitz. Investigating the microenvironments of inhomogeneous soft materials with multiple particle tracking. *Phys. Rev. E*, 64 :061506, 2001. doi : [10.1103/PhysRevE.64.061506](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.061506).
- D. van den Ende, E. H. Purmono, M. H. G. Duits, W. Richtering, and F. Mugele. Aging in dense suspensions of soft thermoresponsive microgel particles studied with particle-tracking microrheology. *Phys. Rev. E*, 81 :011404, 2010. doi : [10.1103/PhysRevE.81.011404](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.011404).
- W. van Megen and P. N. Pusey. Dynamic light-scattering study of the glass transition in a colloidal suspension. *Physical Review A*, 43(10) :5429, 1991. doi : [10.1103/PhysRevA.43.5429](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.5429).
- W. van Megen and S. M. Underwood. Dynamic-light-scattering study of glasses of hard colloidal spheres. *Phys. Rev. E*, 47(14) :248–261, 1993. doi : [10.1103/PhysRevE.47.248](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.248).
- W. Van Megen and S. M. Underwood. Glass transition in colloidal hard spheres : Measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent intermediate scattering function. *Physical Review E*, 49(5) :4206–4220, 1994. doi : [10.1103/PhysRevE.49.4206](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.49.4206).
- M. Vogel and S. C. Glotzer. Temperature dependence of spatially heterogeneous dynamics in a model of viscous silica. *Phys. Rev. E*, 70 :061504, 2004. doi : [10.1103/PhysRevE.70.061504](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061504).

- T. A. Waigh. Microrheology of complex fluids. *Rep. Prog. Phys.*, 68 :685–742, 2005. doi : [10.1088/0034-4885/68/3/R04](https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/3/R04).
- K. Walter. The mode-coupling theory of the glass transition. In *Supercooled Liquids*, chapter 4, pages 28–44. 1997. doi : [10.1021/bk-1997-0676.ch003](https://doi.org/10.1021/bk-1997-0676.ch003).
- P. Wang, C. Song, and H. A. Makse. Dynamic particle tracking reveals the ageing temperature of a colloidal glass. *Nature Physics*, (2) :526 – 531, 2006. doi : [10.1038/nphys366](https://doi.org/10.1038/nphys366).
- E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287 :627, 2000. doi : [10.1126/science.287.5453.627](https://doi.org/10.1126/science.287.5453.627).
- E. R. Weeks, J. C. Crocker, and D. A. Weitz. Short- and long-range correlated motion observed in colloidal glasses and liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19 :205131, 2007. doi : [10.1088/0953-8984/19/20/205131](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/20/205131).
- A. Widmer-Cooper and P. Harrowell. Predicting the Long-Time dynamic heterogeneity in a supercooled liquid on the basis of Short-Time heterogeneities. *Physical Review Letters*, 96 (18) :185701, 2006. doi : [10.1103/PhysRevLett.96.185701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.185701).
- A. Widmer-Cooper, P. Harrowell, and H. Fynewever. How reproducible are dynamic heterogeneities in a supercooled liquid ? *Physical Review Letters*, 93(13) :135701, 2004. doi : [10.1103/PhysRevLett.93.135701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.135701).
- C. Wilhelm, F. Elias, J. Browaeys, A. Ponton, and J.-C. Bacri. Local microrheological probes for complex fluids : Application to laponite suspensions. *Phys. Rev. E*, 66 :021502, 2002. doi : [10.1103/PhysRevE.66.021502](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.021502).
- C. Wilhelm, J. Browaeys, A. Ponton, and J.-C. Bacri. Rotational magnetic particles microrheology : The maxwellian case. *Phys. Rev. E*, 67(1) :011504, 2003. doi : [10.1103/PhysRevE.67.011504](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.011504).
- L. G. Wilson, V. A. Martinez, J. Schwarz-Linek, J. Tailleur, G. Bryant, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon. Differential dynamic microscopy of bacterial motility. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :018101, 2011. doi : [10.1103/PhysRevLett.106.018101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.018101).
- F. Winkel, S. Messlinger, W. Schöpf, I. Rehberg, M. Siebenbürger, and M. Ballauff. Thermal convection in a thermosensitive colloidal suspension. *New Journal of Physics*, 12(5) :053003, 2010. doi : [10.1088/1367-2630/12/5/053003](https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/5/053003).
- I. Wong, M. Gardel, D. Reichman, E. R. Weeks, M. Valentine, A. Bausch, and D. Weitz. Anomalous diffusion probes microstructure dynamics of entangled f-actin networks. *Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :178101, 2004. doi : [10.1103/PhysRevLett.92.178101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.178101).
- L. V. Woodcock. Glass transition in the hard-sphere model and kauzmann’s paradox. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 371(1) :274298, 1981. doi : [10.1111/j.1749-6632.1981.tb55667.x](https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1981.tb55667.x).

- J. Wu, G. Huang, and Z. Hu. Interparticle potential and the phase behavior of Temperature-Sensitive microgel dispersions. *Macromolecules*, 36(2) :440–448, 2002. doi : [10.1021/ma025656m](https://doi.org/10.1021/ma025656m).
- J. Wu, B. Zhou, and Z. Hu. Phase behavior of thermally responsive microgel colloids. *Physical Review Letters*, 90(4) :048304, 2003. doi : [10.1103/PhysRevLett.90.048304](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.048304).
- N. Xu, T. K. Haxton, A. J. Liu, and S. R. Nagel. Equivalence of glass transition and colloidal glass transition in the hard-sphere limit. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :245701, 2009. doi : [10.1103/PhysRevLett.103.245701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.245701).
- M. Yan, J. Fresnais, and J.-F. Berret. Growth mechanism of nanostructured superparamagnetic rods obtained by electrostatic co-assembly. *Soft Matter*, 10 :1997–2005, 2010. doi : [10.1039/b919992f](https://doi.org/10.1039/b919992f).
- P. Yunker, Z. Zhang, K. B. Aptowicz, and A. G. Yodh. Irreversible rearrangements, correlated domains, and local structure in aging glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :115701, 2009. doi : [10.1103/PhysRevLett.103.115701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.115701).
- P. Yunker, Z. Zhang, and A. G. Yodh. Observation of the disorder-induced crystal-to-glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :015701, 2010. doi : [10.1103/PhysRevLett.104.015701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.015701).
- Z. Zhang, N. Xu, D. T. N. Chen, P. Yunker, A. M. Alsayed, K. B. Aptowicz, P. Habdas, A. J. Liu, S. R. Nagel, and A. G. Yodh. Thermal vestige of the zero-temperature jamming transition. *Nature*, 459 :07998, 2009. doi : [10.1038/nature07998](https://doi.org/10.1038/nature07998).
- F. Ziemann, J. O. Rädler, and E. Sackmann. Local measurements of viscoelastic moduli of entangled actin networks using an oscillating magnetic bead micro-rheometer. *Biophysical Journal*, (66) :2210–2216, 1994. doi : [10.1016/S0006-3495\(94\)81017-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(94)81017-3).

Résumé en Français :

Quand un liquide est refroidi suffisamment rapidement en dessous de sa température de solidification, il peut se former à la place du cristal un solide désordonné et hors équilibre appelé verre, après un ralentissement brutal de la dynamique du liquide. Cette transition vitreuse est très largement répandue, mais la cause du ralentissement reste pour une grande part mal comprise. Les suspensions colloïdales présentent une telle transition quand la fraction volumique en particules croît. Dans cette thèse, la dynamique de suspensions colloïdales de microgels thermosensibles est étudiée expérimentalement à l'approche de la transition vitreuse et au delà. Le diamètre de ces sphères molles dépend de la température du bain, ce qui permet de moduler de façon réversible la fraction volumique et d'étudier ainsi la transition vitreuse continument sur un seul et même échantillon.

Dans un premier temps les hétérogénéités de la dynamique qui se développent simultanément au ralentissement de la dynamique, et jouent un rôle théorique majeur dans les tentatives d'explication de la transition vitreuse, sont étudiées en vidéo-microscopie. Sur des temps courts, une hétérogénéité purement spatiale de la dynamique est mise en évidence. Des zones lentes et rapides de dynamique homogène coexistent dans l'échantillon, l'amplitude des variations entre zones croissant à l'approche de la transition et restent grandes dans le verre. Dans un second temps, l'extension spatiale de ces zones homogènes est mesurée en corrélation d'image, et trouvée croissante à l'approche de la transition. Enfin, une méthode de mesure du mouvement brownien rotationnel en trois dimensions d'aiguilles micrométriques est développée et appliquée à la mesure des propriétés microrhéologiques de fluides complexes puis à la comparaison entre fluctuations et fonction de dissipation, mesurée grâce à la réponse des aiguilles superparamagnétiques à des champs magnétiques oscillants, dans des fluides modèles puis dans des suspensions vitreuses.

English Summary :

When a liquid is quenched sufficiently rapidly below its solidification temperature, a disordered and out-of-equilibrium solid called glass may be formed instead of the crystal, after a stark slowing down of the dynamics. This glass transition is wide spread but a sound explanation, lying on solid grounds, of the slowing down of the dynamics remains elusive. Colloidal suspensions exhibit such a transition as the particle volume fraction increases rapidly. In this thesis, an experimental study of the dynamics of colloidal suspensions of thermosensitive microgels is performed as the glass transition approaches and beyond. The diameter of these soft spheres depends on the bath temperature, which enables to reversibly tune the volume fraction of the suspension and thus to study the glass transition continuously on a single sample.

First, the dynamic heterogeneities which grow simultaneously to the slowing down of the dynamics, and play a major role in the theories trying to explain the glass transition, are studied using video microscopy particle tracking. On short time scales a purely spatial heterogeneity of the dynamics is found to develop. Slow and rapid domains of homogeneous dynamics coexist in the suspension, the amplitude of the differences in dynamics is found to increase as the glass transition approaches. The spatial extent of the homogeneous domains is then measured using image correlation, which is found to grow when approaching the glass transition. Finally, a method for probing the three dimensional rotational Brownian motion of micrometric wires is developed and applied to measuring the microrheological properties of complex fluids and then to the comparison of fluctuations and dissipation function, measured through the rotational response of the superparamagnetic wires to oscillating magnetic fields, in model fluids and then in glassy suspensions.